



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer

Rasol
Rm 1.02

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

| | | |
|---|-----|---|
| des | und | des |
| <i>Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.</i> | | <i>Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.</i> |
| Band LXXIII. | | Band CIII. |

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und Justus Liebig.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und Justus Liebig.

Band LXXIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

Chemistry Lib.

QD I

J9

V. 73-74

~~CHEMISTRY~~
~~LIBRARY~~
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des LXXIII. Bandes.

Erstes Heft.

| | Seite |
|---|-------|
| Ueber die Abhängigkeit des electrischen Leitungswiderstandes einiger Flüssigkeiten von der Temperatur; von Dr. Ernst Becker . | 1 |
| Ueber die Verbindungen der Sulfocarbaminsäure; von Dr. Heinrich Debus | 26 |
| Ueber die Natur des metallischen Titans; von F. Wöhler . . . | 34 |
| Ueber Papaverin; von Georg Merck | 50 |
| Notiz über einige Zersetzungsproducte des Caffeins; von Prof. Rochleder | 56 |
| Ueber Nitromannit; von Adolph Strecker | 59 |
| Ueber ein Zersetzungsproduct des Tyrosins; von Adolph Strecker | 70 |
| Ueber das Aequivalent des Kupfers und einige Salze desselben; von Dr. Otto Bernhard Kühn | 80 |
| Ueber zwei neue Reihen flüchtiger organischer Basen; von Dr. A. W. Hofmann | 91 |
| Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen; von V. Regnault und J. Reiset . . . | 92 |
| Notiz über das Cholestrophan; von Prof. Rochleder | 123 |
| Ueber das Fibrin der Muskelfaser; von Justus Liebig . . . | 125 |

! M644300

Z w e i t e s H e f t .

| | Seite |
|---|-------|
| Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen; von V. Regnault und J. Reiset . . . | 129 |
| Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen; von Dr. A. W. Hofmann | 180 |
| Ueber Amidverbindungen des Wolframs; von F. Wöhler | 190 |
| Ueber das Verhalten einiger fetten Oele zu saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure; von G. Arzbächer | 199 |
| Methode zur Darstellung gröfserer Mengen von Metacetonsäure; von Dr. Franz Keller | 205 |
| Ueber die Constitution einiger Alkaloïde; vorläufige Mittheilung von Theodor Wertheim | 208 |
| Ueber die physiologischen Wirkungen analog constituirter organischer Materien; von J. Schlofsberger | 212 |
| Briefliche Nachricht über einen Kohlenstickstoff und Schwefelgehalt gewisser Eisensorten; von Dr. A. Buchner sen. | 215 |
| Arsenikgehalt des Carlsbader Sprudelsteins | 217 |
| Notiz über die Bereitung der wasserfreien Blausäure | 218 |
| Ueber das Cyan-Titanchlorid | 219 |
| Ueber einige Reagentien auf Chinin; von Professor Dr. Vogel jun. . | 221 |
| Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak; von C. Gerhardt und A. Laurent | 223 |
| Berichtigung eines Irrthums; von A. Schlieper | 225 |
| Ueber eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanwasserstoff; von F. Wöhler | 226 |
| Ueber einige Zersetzungsproducte des Mellonkaliums; von Dr. W. Henneberg | 228 |
| Ueber Kadmium-Zinnamalgam; von Prof. Varrentrapp | 256 |

D r i t t e s H e f t .

| | |
|---|-----|
| Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen; von V. Regnault und J. Reiset . . . | 257 |
| Ueber eine neue, aus dem Muskelfleische gewonnene Zuckerart; von Prof. Dr. Scherer | 322 |

| | Seite |
|--|-------|
| Ueber einen im thierischen Organismus vorkommenden, dem Xanthic- oxyd verwandten Körper; von Denselben | 328 |
| Analyse von Blutasche; von G. Roser | 334 |
| Fundamentalversuche über die Bestimmung der unorganischen Bestand- theile organischer Körper; von Adolph Strecker | 339 |
| Ueber einige neue Nicotinsalze; von J. Bödeker d. j. | 372 |
| Verhalten des Arsens, Antimons und Zinns zu Chlorschwefel; von F. Wöhler | 374 |
| Die Goldberger'sche Rheumatismuskette | 376 |



ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Abhängigkeit des electrischen Leitungswiderstandes einiger Flüssigkeiten von der Temperatur ;

von Dr. *Ernst Becker*.

Die Aenderungen, welche der Leitungswiderstand von Flüssigkeiten durch Aenderung der Temperatur erleidet, sind bis jetzt noch wenig untersucht worden. Aus den über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten von E. Becquerel*) und Hankel **) weiß man zwar, daß bei steigender Temperatur der Zersetzungsflüssigkeit der Leitungswiderstand derselben abnimmt. Die Gesetze dieser Abnahme sind jedoch bis jetzt noch unbekannt. Ich habe deshalb, die durch die Güte des Hrn. Prof. Buff mir gebotene Gelegenheit benutzend, unter dessen Leitung und durch seinen Rath unterstützt in dem physikalischen Cabinet zu Gießen die folgenden Versuche angestellt, welche zum Zwecke haben, den Zusammenhang zwischen Temperatur und Leitungswiderstand einiger Flüssigkeiten von möglichst reiner Beschaffenheit näher zu studiren.

Als Electromotor diente mir die Bunsen'sche Kette (gewöhnlich 3 Elemente); als Galvanometer eine für stärkere Ströme eingerichtete Weber'sche Tangentenbussole, deren Ring

*) Ann. de chim. et de phys. III, 17, p. 242.

**) Pogg. Ann. LXIX, 255.

2 Becker, über die *Abhängigkeit* des electrischen Leitungs-

einen mittleren Durchmesser von 2 Decimetern, die Nadel eine Länge von 4 Centimetern hat, und deren Kreis eine Ablesung von $\frac{1}{2}$, eine Schätzung von $\frac{1}{10}$ Graden gestattet. Die früheren Untersuchungen in diesem Felde sind meist mit schwachen Strömen und mit empfindlichen Multiplioatoren angestellt, es dürfte jedoch die Anwendung stärkerer Ströme besonders darum vorzuziehen seyn, weil der Widerstand der Polarisation hierbei sich viel gleichmäßiger geltend macht.

Der neusilberne Draht des Stromregulators ist 1,5 Mill. dick; eine Windung desselben, die zugleich in den folgenden Versuchen die Einheit des Leitungswiderstandes bildet, beträgt 0,75 Meter, und es lassen sich Hunderttheile dieser Windungen bequem ablesen *).

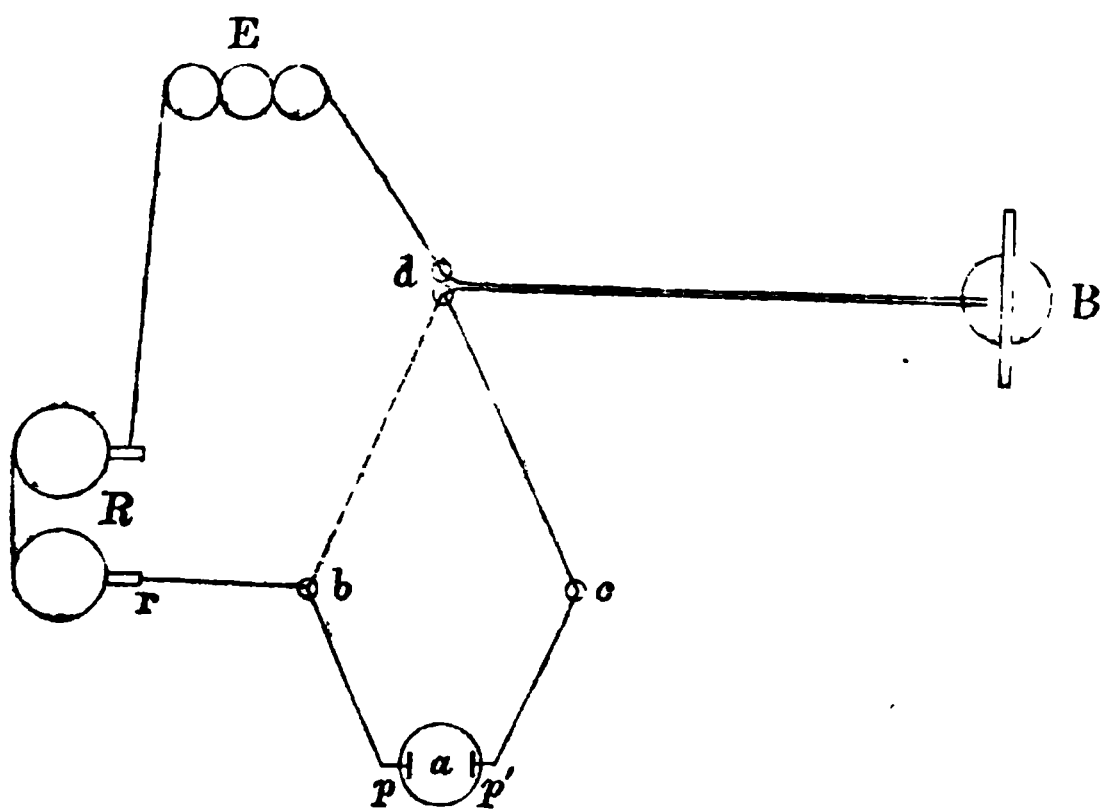
Die zu untersuchenden Flüssigkeiten befanden sich in einem Glaskolben, dessen Hals abgesprengt worden war und der immer bis zu etwa zwei Drittheilen seines Volums, d. h. bis zu 388 CC. angefüllt wurde. Die Polplatten waren an Drähten befestigt, welche oben von zwei Schraubenklemmen gefasst wurden, die zugleich die Zuleitungsdrähte der Kette hielten. Beide Schraubenklemmen waren an einem horizontalen Stäbchen in unveränderlicher Entfernung befestigt, so daß auch der Abstand der beiden Drahtenden ein unveränderlicher = 37 Millim. war. In diesem Abstände liefen die beiden Drähte parallel zu einander in den Kolben ein und zwar an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten des Halses, an welchen sie durch ein die Oeffnung bedeckendes Glasplättchen festgehalten wurden, das nur ihnen und dem Thermometer den Durchgang gestattete, und die Flüssigkeit vor Verunreinigung durch Staub u. s. w. schützte. Durch diese Anordnung be-

*) Die Bussole und der Stromregulator, die angewendet wurden, sind in Buff's „Grundriss der Experimentalphysik“ S. 295 und 334 näher beschrieben.

finden sich die Platten in dem unveränderlichen Abstände von 37 Millimetern.

Das horizontale Stäbchen, an welchem die Schraubenklemmen befestigt waren, konnte mit diesen an einem Stative in vertikalem Sinne verschoben und hierdurch die Platten bis zur erforderlichen Tiefe in die Flüssigkeit eingesenkt werden. Der eine Zuleitungsdraht ging durch den Regulator zum Electromotor, der andere durch die Bussole ebendahin. Die Verbindung dieser mit dem übrigen Theile der Kette geschieht, auf 1 Meter Entfernung von der Bussole aus, durch zwei starké, mit Seide umwickelte Kupferdrähte, die dicht neben einander herlaufen, damit ihre Wirkungen auf die Nadel sich gegenseitig aufheben. Durch diese Anordnung ist die Bussole zugleich so weit entfernt von den übrigen Theilen des Apparates, daß keine Einwirkung dieser auf die Nadel zu befürchten ist.

Um endlich die Zersetzungszelle nach Belieben aus der Kette ausschliessen zu können, ist folgende Anordnung getroffen:



Sey *a* der Kolben; *p* und *p'* die beiden Polplatten in demselben. Zu der einen gelangt der Strom durch die Drahtverbindung

p b r von dem Regulator *R*; von der anderen Platte geht er durch *p' c d* nach der Bussole *B* und von da zum Electromotor *E*. Wird das Drahtstück *c d* ausgehoben und in die Lage *b d* gebracht, so ist die Zersetzungszelle ausgeschlossen und ich messe dann den Leitungswiderstand der metallisch geschlossenen

4 *Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-*

Kette; bringe ich aber $b\ d$ in die frühere Lage $c\ d$, so geht jetzt der Strom durch die Zersetzungszelle und von da erst nach d . Ich messe dann den Leitungswiderstand der metallisch geschlossenen Kette $+ \text{dem der Zersetzungsflüssigkeit} + p\ b + p'\ c$. Die Gröfse $p\ b + p'\ c$ wurde vorher experimentell bestimmt und $= 0,32$ Regulatorwindungen gefunden, ein Widerstand, der also bei der zweiten Abtheilung der Messung immer mit dem der metallisch geschlossenen Kette von dem *ganzen* gefundenen Widerstande abzuziehen war, um den der Flüssigkeit allein zu finden.

Auf eine vollkommene Constanz der Kette konnte ich nur dann rechnen, wenn ich vor jeder Versuchsreihe frische Schwefelsäure in die Thonzellen füllte, weil bei einiger Abnutzung derselben nicht allein eine Abnahme, sondern auch Schwankungen in der Stromstärke sich zu erkennen gaben, die oft der Wirkung einer Einschaltung von $\frac{1}{2}$ Meter Regulatordraht gleichkamen *).

Sey k die electromotorische Kraft der Kette, l der Leitungswiderstand der metallisch geschlossenen Kette, r derjenige der Flüssigkeit, n und $n + n'$ die Anzahl Windungen, die eingeschaltet werden müssen, um zwei verschiedene Ablenkungen α und α' der Nadel zu erhalten. Weiter sey p die Gröfse des Polarisationswiderstandes, der bei der Zersetzung von Flüssigkeiten sich an den Platten als electromotorische Gegenkraft geltend macht, also von k in Abzug gebracht werden muß, sobald die Zersetzungszelle eingeschlossen wird; so hat man folgende Formeln. Für den ersten Fall :

*) Da bei längerem Gebrauche der Kette die Schwefelsäure sich mehr und mehr in Zinkvitriol verwandelt, so lassen sich diese Abweichungen aus dem später (unter III.) zu betrachtenden Verhalten der Zinkplatten in Zinkvitriol erklären.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k}{l + n}; \operatorname{tg} \alpha' = \frac{k}{l + n + n'}$$

für den zweiten Fall :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k-p}{l + r + n}; \operatorname{tg} \alpha' = \frac{k-p}{l + r + n + n'}.$$

Aus je zwei dieser Formeln ergeben sich leicht die folgenden :

$$l + n = \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n'; k = \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n'$$

$$l + r + n = \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n'; k - p = \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n',$$

welche ich meinen Rechnungen zu Grunde gelegt habe. Wählt man die Ablenkungen α und α' ein für allemal gleich, so wird

die Gröfse $\frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} = c$ zu einer Constanten und die Formeln nehmen die einfachere Gestalt an :

$$l + n = c n' : k = c \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot n'$$

$$r + l + n = c n' : k - p = c \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot n'.$$

Die beiden oberen dienen, um die electromotorische Kraft k und den beständigen Leitungswiderstand l der Kette zu messen; ist beides bekannt, so läfst sich aus den beiden unteren die Polarisation p und der Widerstand r der eingeschalteten flüssigen Schicht für jeden einzelnen Temperaturgrad, bei welchem der Versuch angestellt wurde, ableiten.

Die Regulirung der Temperatur konnte mit hinreichender Genauigkeit durch eine Berzelius'sche Lampe bewerkstelligt werden, indem nach einiger Erfahrung sich leicht für jeden Temperaturgrad diejenige Höhe der Flamme ermitteln liefs, für welche der Zuflufs der Wärme durch diese sich mit dem Wärmeverluste des Kolbens in der Luft ins Gleichgewicht setzte, die Temperatur also constant blieb, wenigstens für die kurze Zeit der Dauer eines Versuchs. Außerdem liefs ich, so oft ich die Temperatur erhöht hatte, einige Zeit verstreichen, bis das Ther-

6 Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-

meter nicht mehr stieg, um überzeugt zu seyn, daß die Flüssigkeit in allen ihren Theilen eine gleichförmige Temperatur angenommen habe.

Ich gehe nun zu den einzelnen untersuchten Flüssigkeiten über.

I. Schwefelsäure.

Die angewandte Schwefelsäure wurde erhalten durch Destillation der rohen concentrirten Säure nach Entfernung der ersten Destillationsproducte. Sie wurde mit destillirtem Wasser verdünnt bis zum specifischen Gewichte von 1,24, ein Concentrationsgrad, bei welchem sie nach Horsford*) den geringsten Leitungswiderstand besitzt.

Als Polplatten dienten zwei Streifen von dünnem Platinblech, 41,5 Millimeter lang, 9 Millimeter breit, welche an den durch die Schraubenklemmen gehaltenen Platindrähten festgenietet waren. Die Oberfläche derselben wurde so klein gewählt, damit die Gasentwicklung, auf eine kleinere Fläche beschränkt, um so lebhafter vor sich gehen sollte, wodurch die Wirkung des Polarisationswiderstandes eine gleichmäßiger werden mußte. — Die Platten wurden soweit in die Flüssigkeit eingetaucht, daß der Spiegel eine Linie über dem oberen Rande derselben stand.

Einige der erhaltenen Resultate sind in der zweiten Spalte der folgenden Tafel zusammengestellt. Jede Zahl ist der Mittelwerth mehrerer sehr nahe übereinstimmender Versuche :

| t | r | r' | d | P |
|-------|------|------|-----|--------|
| 21,2 | 4,36 | 4,40 | — 4 | 10,946 |
| 26,0 | 4,02 | 4,03 | — 1 | 10,678 |
| 30,0 | 3,72 | 3,74 | — 2 | 10,603 |
| 55,1 | 2,35 | 2,35 | 0 | 10,372 |
| 74,4 | 1,77 | 1,74 | + 3 | 9,943 |
| 100,0 | 1,45 | 1,45 | 0 | 8,431. |

*) Pogg. Ann. LXX, S. 288.

Ich habe die Temperaturen t als Abscissen, die zugehörigen Leitungswiderstände r als Ordinaten aufgetragen und dann in einer genauen Zeichnung die wahrscheinlichste Curve zwischen den einzelnen Versuchen hindurchgezogen. Vier aus dieser entnommene Coordinatenpaare geben nach der Gleichung

$$r = a + b t + c t^2 + d t^3$$

die folgende Formel :

$$r' = 6,4195 - 0,1099 t + 0,0007201 t^2 - 0,000001181 t^3.$$

Die hiernach berechneten Werthe von r' finden sich, sowie ihre Vergleichung mit den beobachteten, ebenfalls in der obigen Tabelle.

Die letzte Spalte giebt unter p die Werthe des Polarisationswiderstandes, der also, wie ersichtlich, bei steigender Temperatur sich ebenfalls vermindert.

In andern Versuchsreihen, die ich schon im vorigen Winter ausgeführt habe, hatte ich, begünstigt durch mehrere sehr kalte Tage, die Untersuchungen bis zu -20° ausgedehnt. Durch einen geringen Bleigehalt der Schwefelsäure, worauf ich damals noch nicht gehörig achtete, wurde ich jedoch verhindert, Resultate von ganz befriedigender Uebereinstimmung zu gewinnen. Auch führe ich einige derselben hier nur deshalb an, weil sie deutlicher noch, als die vorstehende Reihe zeigen, wie bedeutend der Leitungswiderstand bei niederen Temperaturen zunimmt.

| t | r | t | r |
|---------|------|---------|-------|
| $-20,0$ | 7,31 | $+10,1$ | 2,59 |
| $-15,4$ | 5,76 | 20 | 2,25 |
| $-10,0$ | 4,81 | 40 | 1,54 |
| $-5,0$ | 4,65 | 50 | 1,22 |
| 0 | 4,01 | 100 | 1,07. |

Unreinlichkeiten, insbesondere einen Bleigehalt der Schwefelsäure erkennt man beim Durchgange des Stroms durch eine anfangs rasche, dann langsamere, aber stets fortdauernde Abnahme der Stromstärke, die um so bedeutender ist, je niedriger die Temperatur. Sie ist die Folge einer steigenden Polarisation

8 *Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-*

der Platten, wie sich unzweifelhaft daraus ergibt, daß sich dabei die negative Platte nach und nach mit einem Ueberzuge bedeckt. Sie findet um so weniger Statt, je reiner die Säure ist. In Folge dieser Zunahme der Polarisation während des Versuchs selbst wird der Leitungswiderstand kleiner gefunden, als er sich ohne diese Zunahme ergeben würde, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht: Für eine gegebene electromotorische Kraft $k-p$ bringen n eingeschaltete Regulatorwindungen die Nadel auf α^0 ; $n + n'$ Windungen auf α'^0 ; geht aber die Nadel schon während des Versuchs zurück, d. h. mindert sich der Werth von $k-p$; so dürfen nur $n + n' - m$ Windungen eingeschaltet werden, um eine Ablenkung von α'^0 hervorzubringen; es wird dann die obige Formel:

$$r + l + n = c (n' - m) < c n'$$

d. h., indem l und n als unverändert vorausgesetzt werden, erscheint r kleiner. Dieser Uebelstand trat nun auch bei der zuletzt erwähnten Versuchsreihe ein, ohne daß ich sogleich den Grund zu erkennen vermochte.

Ich werde übrigens die für reine Säure aufgestellte Versuchsreihe vervollständigen bis zu den niedrigsten Temperaturen, sobald sich im Laufe dieses Winters hierzu Gelegenheit bieten wird.

II. *Salpetersäure.*

Die untersuchte Säure wurde durch Destillation der käuflichen Salpetersäure mit Entfernung der ersten Destillationsproducte in vollkommener Reinheit gewonnen und wurde in unverdünntem Zustand angewandt; ihr specifisches Gewicht betrug 1,36. Die Versuche wurden auf dieselbe Weise angestellt, wie bei der Schwefelsäure, eine Ausdehnung derselben bis zu höheren Temperaturen wurde jedoch dadurch erschwert, daß bei diesen, sowohl durch die vermehrte Verdunstung, als durch die eintretende Zersetzung, die Beschaffenheit der Säure sich be-

deutend verändern mußte. Ich habe mich daher begnügt, die Versuche bis zu 50° auszudehnen. Die Resultate der Beobachtungen, sowie die aus der Formel :

$$r' = 7,10 - 0,20721 \, t + 0,004600 \, t^2 - 0,0000379 \, t^3$$

hervorgehenden finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

| t | r | r' | d | p |
|--------|------|------|------|--------|
| + 1°,8 | 6,78 | 6,74 | + 4 | 4,435 |
| 11 ,1 | 5,16 | 5,31 | — 15 | 4,616 |
| 20 ,2 | 4,43 | 4,48 | — 5 | 4,491 |
| 30 | 4,05 | 4,00 | + 5 | 4,187 |
| 40 | 3,93 | 3,75 | + 18 | 3,886 |
| 50 | 3,44 | 3,50 | — 6 | 4,004. |

III. Zinkvitriol.

Die Zinkvitriollösung wurde auf chemischem Wege so rein als möglich dargestellt und die letzten Spuren von Eisen durch den Strom selbst entfernt, indem dasselbe sich als Oxydhydrat abschied, und dann leicht abfiltrirt werden konnte. Die so erhaltene Lösung enthielt 64,50 pC. ZnO, SO₃ + 7 aq., oder es kamen auf 100 CC. der Lösung 96,00 Grm. Zinkvitriol.

Als Electroden dienten zwei Zinkplatten, 50 Millimeter hoch und 35 Millimeter breit. Sie wurden an Platindrähten befestigt und deshalb nur bis zu 45 Millimeter Tiefe eingesenkt. Der Abstand war derselbe, wie der der Platinplatten, = 37 Millimeter.

Wenn bei Einschluss der Zersetzungszone die Kette geschlossen wurde, so blieb die Stellung der Galvanometernadel nicht constant, sie ging z. B. von 20° ziemlich rasch auf ungefähr 8° zurück und hielt sich hier einige Zeit mehr oder weniger unveränderlich; statt der Abnahme war dann wieder eine Zunahme der Stromstärke zu bemerken, in Folge der bedeutenden Volumvergrößerung der negativen Polplatte durch das sich dort absetzende Zink. War die Kette eine Zeit lang geöffnet geblieben, so zeigte sich wieder eine größere Ablenkung, und ich erhielt immer die frühere Ablenkung vollständig

10 *Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-*

wieder, wenn ich die positive Polplatte gereinigt hatte. Es unterliegt keinem Zweifel, {dafs die an der letzteren sich absetzende Schicht von Zinkoxyd den Leitungswiderstand so vermehrt, dafs er die erwähnte Verminderung der Stromstärke zur Folge hat. Da nun diese Oxydschicht sich bei nicht geschlossener Kette in der Flüssigkeit wieder löst und zwar um so leichter, je weniger beträchtlich sie war, so geht daraus die Nothwendigkeit hervor, die Versuche so anzustellen, dafs die Kette möglichst wenig geschlossen bleibt. Ich habe daher vorgezogen, den ersten Ausschlag der Nadel zu beobachten, was bis zur Genauigkeit von Zehntheilen eines Grades bei einiger Uebung leicht möglich wird. Bei mehreren hinter einander angestellten Versuchen erhielt ich immer so ziemlich dieselben Ausschläge, wie aus folgender Versuchsreihe von mittlerer Güte hervorgeht :

| | | |
|----------------------|-------|-------|
| Regulatorwindungen : | 15 | 25 |
| Erster Ausschlag : | 49°,0 | 39°,0 |
| | 49,0 | 39,0 |
| | 49,0 | 39,2 |
| | 49,1 | 39,0 |
| | 48,8 | 39,0. |

Besondere Versuche ergeben dann leicht die Coëfficienten, die zur Verwandlung des ersten Ausschlags in den wirklichen Ablenkungswinkel dienen.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind die folgenden :

| t | r | r' | d |
|------|-------|-------|------|
| 9°,3 | 38,62 | 37,96 | + 66 |
| 19,6 | 28,63 | 28,61 | + 2 |
| 25,2 | 25,12 | 24,96 | + 16 |
| 31,0 | 22,72 | 22,06 | + 66 |
| 40 | 18,01 | 18,87 | — 86 |
| 50 | 17,16 | 16,44 | + 72 |
| 60 | 12,56 | 14,29 | —173 |
| 70 | 11,54 | 11,45 | + 9. |

Die Werthe von r' sind nach der Formel :

$$r' = 50,1492 - 1,5288 t + 0,024972 t^2 - 0,00015756 t^3$$

berechnet.

Die vorige Lösung wurde nun mit dem gleichen Volume Wasser verdünnt, so daß sie jetzt 38,58 pC. ZnO , SO_3 + 7 aq. enthielt (auf 100 CC. Lösung 48,00 Grm. Vitriol) und wurden die Versuche für diese Lösung wiederholt. Es ergaben sich die folgenden Resultate, die Werthe von r' nach der Formel :

$$r' = 46,017 - 0,9789 t + 0,0116835 t^2 - 0,00005426 t^3$$

berechnet :

| t | r | r' | d |
|------|-------|-------|-------|
| 15° | 33,78 | 33,78 | 0 |
| 22,5 | 29,39 | 29,29 | + 10 |
| 42 | 21,58 | 21,49 | + 9 |
| 50 | 19,58 | 19,50 | + 8 |
| 60 | 18,65 | 17,62 | + 103 |
| 70 | 16,12 | 16,13 | — 4 |
| 80 | 14,36 | 14,70 | — 34 |
| 90 | 12,84 | 13,00 | — 16. |

IV. *Kupfervitriol.*

Die Lösung wurde in vollkommener Reinheit gewonnen durch Auflösen von galvanisch gefälltem Kupfer in concentrirter Schwefelsäure, Umkrystallisiren und Auflösen in soviel Wasser, daß die Lösung 26,49 pC. CuO , SO_3 + 5 aq. enthielt.

Dieselben Schwierigkeiten, wie bei dem Zinkvitriol, zeigten sich auch hier, wenn auch in geringerem Mafse, da das die Platte bedeckende Kupferoxyd sich leichter wieder aufzulösen scheint, als das Zinkoxyd. Bei Beobachtung des ersten Ausschlags und bei Anwendung größerer Platten erhielten daher die Resultate einen etwas höheren Grad von Sicherheit, als bei dem Zinkvitriol. Ich wandte dünne Kupferplatten an von 43 Mill. Höhe und 58,5 Mill. Breite, bog dieselben so, daß sie

12 *Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-*
 einer halben Cylinderfläche entsprachen, deren Durchmesser =
 dem des Kolbenhalses, und senkte sie so parallel zu einander
 in die Flüssigkeit (bis zu 40 Mill. Tiefe), wobei jedoch der
 Abstand der Drähte der frühere blieb, nämlich = dem der
 Oeffnung des Kolbens.

Um zugleich die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes
 von der Concentration des Kupfervitriols zu bestimmen, habe
 ich durch fortgesetzte Verdünnung dieser ersten Lösung mir
 noch drei weitere gebildet und diese ebenso untersucht, wie die
 erste. Ich gebe in dem Folgenden die beobachteten Resultate
 mit den aus den Formeln berechneten; die Formeln wurden
 erhalten, wie früher :

Erste Lösung.

Enthält 26,49 pC. CuO, SO₃ + 5 aq. :

$$r' = 33,0445 - 0,79254 t + 0,008983 t^2 - 0,00003587 t^3 :$$

| t | r | r' | d |
|------|-------|-------|------|
| 16,4 | 22,15 | 22,30 | — 15 |
| 20,7 | 20,24 | 20,17 | + 7 |
| 25,7 | 18,56 | 18,00 | + 56 |
| 30,0 | 15,60 | 16,38 | — 78 |
| 35,0 | 14,55 | 14,77 | — 22 |
| 40 | 13,63 | 13,42 | + 21 |
| 50 | 11,60 | 11,39 | + 21 |
| 70 | 9,43 | 9,28 | + 15 |
| 90 | 8,01 | 8,33 | — 32 |
| 100 | 7,75 | 7,75 | 0. |

Zweite Lösung.

Enthält 21,83 pC. CuO, SO₃ + 5 aq. :

$$r' = 32,277 - 0,55747 t + 0,004848 t^2 - 0,00001461 t^3 :$$

| t | r | r' | d |
|------|-------|-------|-------|
| 17,0 | 24,25 | 24,13 | + 12 |
| 19,2 | 23,33 | 23,26 | + 7 |
| 21,2 | 22,59 | 22,50 | + 9 |
| 25,0 | 20,47 | 21,14 | — 67 |
| 31,2 | 19,22 | 19,16 | + 6 |
| 35,0 | 18,68 | 18,08 | + 60 |
| 40,5 | 16,88 | 16,68 | + 20 |
| 50,0 | 14,69 | 14,70 | — 1 |
| 70 | 11,79 | 12,00 | — 21 |
| 90 | 10,90 | 10,72 | + 18 |
| 100 | 10,91 | 10,40 | + 51. |

Dritte Lösung.

Enthält 14,60 pC. CuO, SO₃ + 5 aq. :

$$r' = 40,4443 - 0,8386 t + 0,0090135 t^2 - 0,00003472 t^3 :$$

| t | r | r' | d |
|------|-------|-------|-------|
| 14,5 | 29,66 | 30,07 | — 41 |
| 20,1 | 27,18 | 26,95 | + 23 |
| 26,0 | 24,56 | 24,12 | + 44 |
| 30,5 | 22,03 | 22,27 | — 24 |
| 40,0 | 19,23 | 19,10 | + 13 |
| 50 | 16,51 | 16,71 | — 20 |
| 60 | 15,70 | 15,08 | + 62 |
| 80 | 12,88 | 13,26 | — 38 |
| 100 | 11,86 | 12,00 | — 14. |

Vierte Lösung.

Enthält 9,62 pC. CuO, SO₃ + 5 aq. :

$$r' = 51,661 - 1,14555 t + 0,01324 t^2 - 0,000053503 t^3 :$$

14 Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-

| t | r | r' | d |
|------|---------|-------|-------|
| 16,2 | 36,31 | 36,35 | — 4 |
| 20,5 | 31,91 | 33,28 | — 137 |
| 27,0 | 28,62 | 29,33 | — 71 |
| 33,2 | 25,82 | 26,27 | — 45 |
| 41,0 | 23,31 | 23,26 | + 5 |
| 50 | 20,93 | 20,80 | + 13 |
| 65 | 18,40 | 18,45 | — 5 |
| 80 | (18,59) | 17,36 | + 123 |
| 100 | (16,61) | 16,00 | + 61. |

Innerhalb der Temperaturgrenzen, für welche es von practischem Interesse seyn kann, nämlich zwischen 14° und 30° habe ich nach der Gleichung :

$$r = a + b p + c p^2 + d p^3 \\ + (e + f p + g p^2) t \\ + (h + i p) t^2 \\ + k t^3$$

aus 10 der vorigen Versuche die folgende Formel berechnet, welche den Leitungswiderstand r als Function der Temperatur t und des Procentgehaltes p der Lösung giebt :

$$r'' = 100,705 - 7,55128 p + 0,289896 p^2 - 0,00381569 p^3 \\ - (1,90774 - 0,10413 p + 0,0023508 p^2) t \\ + (0,014003 - 0,0001795 p) t^2 \\ - 0,00003968 t^3.$$

Die aus dieser Formel rückwärts für die obigen Concentrationsgrade berechneten Gleichungen :

$$\text{Lösung I: } p = 26,49; r'' = 33,179 - 0,79883 t + 0,009248 t^2 \\ - 0,00003968 t^3$$

$$\text{Lösung II: } p = 21,83; r'' = 34,319 - 0,75474 t + 0,010085 t^2 \\ - 0,00003968 t^3$$

$$\text{Lösung III: } p = 14,60; r'' = 40,366 - 0,88853 t + 0,011382 t^2 \\ - 0,00003968 t^3$$

$$\text{Lösung IV: } p = 9,62; r'' = 51,494 - 1,12349 t + 0,012276 t^2 \\ - 0,00003968 t^3$$

unterscheiden sich nicht viel von den dort gegebenen, und sie ergeben für die Widerstände innerhalb der Temperaturgrenzen von 14° — 30° auch keine bedeutenden Abweichungen von den Versuchen, wie die folgenden Zusammenstellungen zeigen:

Erste Lösung.

| t | r | r' | r'' |
|------|-------|-------|-------|
| 16,4 | 22,15 | 22,30 | 22,39 |
| 20,7 | 20,24 | 20,17 | 20,25 |
| 25,7 | 18,56 | 18,00 | 18,08 |
| 30,0 | 15,60 | 16,38 | 16,47 |
| 35,0 | 14,55 | 14,77 | 14,85 |

Zweite Lösung.

| t | r | r' | r'' |
|------|-------|-------|--------|
| 17,0 | 24,25 | 24,13 | 24,21 |
| 19,2 | 23,33 | 23,26 | 23,26 |
| 21,2 | 22,59 | 22,50 | 22,47 |
| 25,0 | 20,47 | 21,14 | 21,13 |
| 31,2 | 19,22 | 19,16 | 19,38. |

Dritte Lösung.

| t | r | r' | r'' |
|------|-------|-------|-------|
| 14,5 | 29,66 | 30,07 | 29,75 |
| 20,1 | 27,18 | 26,95 | 26,78 |
| 26,0 | 24,56 | 24,12 | 24,26 |
| 30,5 | 22,03 | 22,27 | 22,73 |

Vierte Lösung.

| t | r | r' | r'' |
|------|-------|-------|--------|
| 16,2 | 36,31 | 36,35 | 36,35 |
| 20,5 | 31,91 | 33,28 | 33,28 |
| 27,0 | 28,62 | 29,33 | 29,33 |
| 33,2 | 25,82 | 26,27 | 26,27. |

Ein einzelner Versuch mit einer Lösung von 17,89 pC. Gehalt bei 30° angestellt, ergab $r = 20,94$; die Rechnung ergibt $r'' = 21,28$.

Zur größeren Bequemlichkeit für die practische Benutzung habe ich nach der allgemeinen Formel die folgende Tabelle berechnet:

| | 14° | 16° | 18° | 20° | 22° | 24° | 26° | 28° | 30° |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 8 | 42,10 | 40,35 | 38,68 | 37,10 | 35,60 | 34,18 | 32,84 | 31,57 | 30,38 |
| 10 | 37,23 | 35,70 | 34,26 | 32,90 | 31,62 | 30,42 | 29,28 | 28,23 | 27,24 |
| 12 | 33,50 | 32,16 | 30,91 | 29,73 | 28,63 | 27,60 | 26,64 | 25,75 | 24,94 |
| 14 | 30,74 | 29,56 | 28,45 | 27,41 | 26,45 | 25,56 | 24,74 | 23,99 | 23,30 |
| 16 | 28,74 | 27,66 | 26,66 | 25,74 | 24,88 | 24,08 | 23,37 | 22,72 | 22,11 |
| 18 | 27,33 | 26,33 | 25,41 | 24,55 | 23,76 | 23,03 | 22,37 | 21,77 | 21,23 |
| 20 | 26,33 | 25,37 | 24,48 | 23,65 | 22,89 | 22,19 | 21,55 | 20,97 | 20,45 |
| 22 | 25,58 | 24,62 | 23,72 | 22,89 | 22,12 | 21,41 | 20,76 | 20,16 | 19,62 |
| 24 | 24,83 | 23,84 | 22,90 | 22,02 | 21,21 | 20,45 | 19,74 | 19,09 | 18,49 |
| 26 | 23,95 | 22,88 | 21,87 | 20,91 | 20,01 | 19,16 | 18,37 | 17,63 | 16,93 |
| 28 | 22,75 | 21,57 | 20,43 | 19,36 | 18,34 | 17,37 | 16,45 | 15,58 | 14,74. |

Die obere Querspalte enthält die Temperaturen, die vor-
 dere Längenspalte die Procente, innerhalb der Grenzen der der
 obigen Gleichung zu Grunde gelegten Versuche, die übrigens,
 wie ich glaube, die für die practische Anwendung wichtigen
 Fälle einschliessen *). Ich hätte gewünscht, auch für den
 Kupfervitriol die Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen
 anstellen zu können. Allein schon bei den oben angeführten
 früheren Versuchen für die Schwefelsäure wurde mir dieß nur
 dadurch möglich, daß durch eine sehr niedere Temperatur der
 umgebenden Luft, die Kältemischung so lange, als eine Ver-
 suchsreihe dauerte, constant blieb. Es ist dieß bei den nie-
 deren Temperaturen um so mehr wesentliches Erforderniß, als
 bei diesen eine sehr geringe Aenderung der Temperatur schon
 bedeutende Modificationen im Leitungswiderstande zur Folge
 hat. Noch in weit höherem Grade, als bei der Schwefelsäure,
 ist dieß bei dem Kupfervitriol der Fall, wie sich aus den Formeln
 ergibt. Der Mangel einer constanten Temperatur hatte also hier
 noch einen nachtheiligeren Einfluß. Dazu kommt, daß die
 Widerstände, in Folge einer noch größeren Temperaturernie-
 drigung, so groß geworden wären, daß sie sich mit den an-
 gewandten Apparaten mit Sicherheit nicht mehr hätten bestim-
 men lassen. Bei Anwendung einer Kupfervitriollösung zu solchen
 galvanischen Versuchen, bei denen ein zu großer Wechsel des
 Leitungswiderstandes störend seyn kann, ist es daher räthlich,
 die Flüssigkeit vorher etwas zu erwärmen; für die weiter dann
 noch eintretenden Temperaturdifferenzen mögen die Resultate
 der Tabelle die Aenderungen des Leitungswiderstandes er-
 geben.

*) Die concentrirteste Lösung von 28 pC. ist etwa bei 20° ge-
 sättigt.

Um die gefundenen Leitungswiderstände auf *absolutes Maß* zurückzuführen, war es nöthig, den absoluten Widerstand wenigstens Einer Flüssigkeit zu bestimmen und die andern mit dieser zu vergleichen. Ich habe daher zuerst den Widerstand des Kupfervitriols, bezogen auf den Draht des Regulators, mittelst des folgenden Apparates gemessen. In die Mitte einer runden Kupferplatte wurde senkrecht zu deren Fläche ein Glasrohr von 7 Millimeter Durchmesser und 43 Centimeter Länge eingekittet. Dieses Glasrohr ging durch die Mitte einer zweiten, der ersten vollkommen gleichen Kupferplatte, die sich dann in eine, das Glasrohr umschließende kupferne Hülse fortsetzte, so daß diese sammt der Platte auf dem Glasrohre sich bequem hin- und herschieben liefs und die beiden Platten, unter sich in unveränderlicher paralleler Stellung, einander mehr oder weniger genähert werden konnten. Innerhalb des Glasrohrs war an der ersten Platte ein starker Kupferdraht eingelöthet, der über das Glasrohr hinausragte; ein zweiter Draht konnte an dem oberen Ende der Hülse befestigt werden. Diejenigen Seiten der Platten, welche einander zugekehrt waren, blieben rein metallisch, alle andern Theile wurden mit starkem Firniß überzogen. In einem 3 Decimeter hohen Glascylinder mit Fuß, dessen Durchmesser gleich dem der Platten war, befand sich der Kupfervitriol. Wurde nun der beschriebene Apparat in diesen Glascylinder eingesenkt und dann so in den Kreis der galvanischen Kette eingeschlossen, daß der Strom durch den einen der beiden erwähnten Drähte ein-, durch den andern austrat, so mußte derselbe die zwischen den beiden Platten enthaltene Kupfervitriolschicht durchlaufen, und es erübrigte nur, den Widerstand dieser Schicht von bekanntem Querschnitt für eine bestimmte Entfernung der Platten auszumitteln. Als Index für diese Entfernung diente die Verschiebung des oberen Randes der Hülse auf dem Glasrohre.

Um jeden Einfluß einer etwaigen Polarisation an den

Platten zu vermeiden, nahm ich als Ausgangspunkt für die Versuche eine bestimmte Stellung der Platten in 11,4 Millimeter Entfernung. Der Widerstand dieser Schicht wurde dann immer mit dem der übrigen Theile der Kette von dem ganzen (mit Einschluss der weiteren Kupfervitriolschichten) gefundenen Widerstande abgezogen.

Die Versuche gelten für eine mittlere Temperatur von $13^{\circ},3$, indem ich die Flüssigkeit immer bis zu 13° (beiläufig die Zimmertemperatur) erkalten liess, von wo aus sie sich während des Versuchs immer um etwas (im Maximum bis zu $13^{\circ},7$) erwärmte. — Die untersuchte Lösung hatte 17,89 pC. Kupfervitriol gefällt.

Aus den bei den früheren Versuchen mit Kupfervitriol angeführten Gründen wollte ich den Strom nicht zu lange im Gang lassen und beobachtete daher für zwei verschiedene Einschaltungen von Regulatordraht die ersten Ablenkungen δ . Jeder der folgenden Werthe von δ ist das Mittel aus 5 bis 8 Versuchen, wobei die grösste Abweichung vom Mittel etwa $\pm 0^{\circ},3$ beträgt.

I. Versuchsreihe.

$t = 13^{\circ},0 - 13^{\circ},2 : 6$ Bunsen'sche Elemente.

| Abstand der Platten in Centimetern | Regulatorwindungen | Erster Ausschlag δ | Entsprechende feste Ablenkungen α | Berechnete Widerstände |
|------------------------------------|--------------------|---------------------------|--|------------------------|
| 1,14 | 20 | 61,10 | $37^{\circ}2'$ | 32,32 |
| | 60 | 37,50 | $23^{\circ}9'$ | |
| 2,50 | 10 | 58,21 | $35^{\circ}17'$ | 44,26 |
| | 60 | 32,55 | $20^{\circ}13'$ | |
| 1,14 | 20 | 62,14 | $37^{\circ}40'$ | 29,48 |
| | 60 | 37,44 | $23^{\circ}7'$ | |
| 2,50 | 10 | 58,06 | $35^{\circ}11'$ | 45,30 |
| | 60 | 32,72 | $20^{\circ}19'$ | |
| 1,14 | 20 | 62,50 | $37^{\circ}53'$ | 30,40 |
| | 60 | 38,00 | $23^{\circ}27'$ | |
| 2,50 | 10 | 58,76 | $35^{\circ}37'$ | 45,30 |
| | 60 | 33,18 | $20^{\circ}37'$ | |

II. Versuchsreihe.

$t = 13^{\circ},2 - 13^{\circ},4 : 8$ Elemente.

| Abstand der Platten in Centimetern | Regulatorwindungen | Erster Ausschlag δ | Entsprechende feste Ablenkungen α | Berechnete Widerstände |
|------------------------------------|--------------------|---------------------------|--|------------------------|
| 2,50 | 20 | 61,72 | 37°28' | 48,75 |
| | 60 | 42,14 | 25°51' | |
| 4,57 | 0 | 60,14 | 36°27' | 72,19 |
| | 60 | 35,37 | 21°58' | |
| 2,50 | 20 | 61,77 | 37°26' | 48,83 |
| | 60 | 42,12 | 25°50' | |
| 4,57 | 0 | 60,18 | 36°28' | 71,82 |
| | 60 | 35,30 | 21°56' | |

III. Versuchsreihe.

$t = 12^{\circ},8 - 13^{\circ},7 : 8$ Elemente.

| | | | | |
|------|----|-------|--------|-------|
| 2,50 | 20 | 60,92 | 36°57' | 48,62 |
| | 60 | 41,42 | 25°25' | |
| 4,57 | 0 | 59,18 | 35°52' | 71,28 |
| | 60 | 34,64 | 21°26' | |
| 2,50 | 20 | 61,36 | 37°11' | 47,89 |
| | 60 | 41,60 | 25°31' | |
| 4,57 | 0 | 59,68 | 36°10' | 71,56 |
| | 60 | 34,92 | 21°41' | |
| 2,50 | 20 | 61,66 | 37°22' | 48,04 |
| | 60 | 41,86 | 25°41' | |
| 6,20 | 0 | 49,84 | 30°23' | 89,20 |
| | 60 | 30,90 | 19°19' | |
| 2,50 | 20 | 61,66 | 37°22' | 47,39 |
| | 60 | 41,72 | 25°36' | |
| 6,20 | 0 | 49,94 | 30°27' | 89,64 |
| | 60 | 31,04 | 19°24' | |
| 4,57 | 0 | 60,26 | 36°31' | 71,27 |
| | 60 | 35,26 | 21°54' | |
| 6,20 | 0 | 50,24 | 30°38' | 88,42 |
| | 60 | 31,10 | 19°26' | |
| 4,57 | 0 | 60,46 | 36°38' | 70,87 |
| | 60 | 35,30 | 21°56' | |
| 6,20 | 0 | 50,50 | 30°49' | 88,05 |
| | 60 | 31,26 | 19°32' | |

20 *Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-*

Aus der ersten Versuchsreihe ergeben sich für den Abstand von $2,50 - 1,14 = 1,36$ Cent. der Platten die unter A stehenden Widerstände, aus der zweiten und dritten Versuchsreihe für die Entfernung : 2,07 Cent. die unter B stehenden Widerstände :

| A | B |
|------------------------|------------------|
| 13,36 | 23,40 |
| 15,30 | 23,17 |
| 15,36 | 23,03 |
| 14,90 | 23,53 |
| <hr/> im Mittel 14,73. | <hr/> 23,60 |
| | im Mittel 23,35. |

Ferner ergeben sich aus der dritten Versuchsreihe für den Abstand $6,20 - 2,50 = 3,70$ die unter C und für den Abstand $6,20 - 4,57 = 1,63$ die unter D stehenden Widerstände :

| C | D |
|------------------------|------------------|
| 41,49 | 17,76 |
| 42,03 | 17,35 |
| <hr/> im Mittel 41,76. | <hr/> 17,36 |
| | im Mittel 17,49. |

Durch Subtraction der beiden vorhergehenden Resultate erhält man für diese Entfernung

18,41

im Mittel also 17,95. Berechnet man diese Widerstände für 5 Cent. Entfernung, so erhält man die Werthe :

| |
|------------------------|
| 54,15 |
| 56,40 |
| 56,47 |
| <hr/> im Mittel 55,67. |

Aus dem Querschnitte des Cylinders $= 31,63$ Quadratcentimeter und dem Durchmesser des Glasrohrs $= 0,7$ Centimeter, berechnet sich der Querschnitt der Flüssigkeitsschicht $= 31,245$ Quadratcentimeter. Reducirt man daher von diesem Querschnitt und der Länge von 5 Centimetern den gefundenen Widerstand 55,67 auf den einer Regulatorwindung von 1,776 Quadratmillimeter Querschnitt und 75 Centimeter Länge, so findet man den absoluten Widerstand des Kupfervitriols :

$$R = \frac{55,67 \cdot 3124,5 \cdot 75}{1,776 \cdot 5} = 1469100$$

d. h. der Leitungswiderstand einer Kupfervitriolschicht von 17,89 pC. Gehalt bei 13°,3 C. ist 1469100 mal größer als der eines Neusilberdrahtes von gleicher Länge und Dicke *).

Horsford giebt in seiner oben citirten Abhandlung den Widerstand einer Kupfervitriollösung, welche in 100 CC. 15,093 Grm. wasserfreies Salz enthält, d. h. einer Lösung von 20,83 pC. CuO, SO₃ + 5 aq. bei 20° C.
= 972320.

1) Die Tabelle giebt für diese Lösung den Widerstand 23,33, während für die Lösung von 17,89 pC. bei 13°,3 nach der obigen allgemeinen Formel der Widerstand sich auf 27,765 berechnet. Der absolute Widerstand der Horsford'schen Lösung würde also nach den obigen Versuchen im Glaszylinder

$$= \frac{1469100 \cdot 23,33}{27,765} = 1234400$$

seyn.

2) Wegen der nicht unbedeutenden Verschiedenheit dieser beiden Resultate habe ich den Versuch in dem Glaszylinder nach der von Horsford angewandten Methode für eine chemisch reine Lösung von 13,50 pC. CuO, SO₃ + 5 aq. wiederholt. Ich schaltete nämlich die Flüssigkeit bei einer bestimmten Entfernung der Platten in den Kreis der galvanischen Kette ein, brachte mit Hülfe des Regulators die Nadel zu einer festen Ablenkung, vergrößerte dann den Abstand der Platten um eine gemessene Länge und sah, wieviel Regulatorwindungen aus der Kette ausgezogen werden mußten, um die Nadel auf dieselbe Ablenkung zu bringen. Es mußte zwar bei dieser Methode die Kette längere Zeit geschlossen bleiben; allein es zeigte sich, daß dies bei der größeren Oberfläche der Platten hier die

*) Der Leitungswiderstand des Regulatordrahts ist 12,401 mal größer als der des reinen Silbers.

22 *Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-*

Nachtheile nicht hatte, die sich bei den Versuchen in dem Glas-
kolben mit kleinen Kupferplatten ergaben. — Das Mittel aus
mehreren Versuchen ergab für 5 Centimeter Entfernung den
Widerstand = 59,79 Regulatorwindungen. Die Temperatur
betrug 15°. Es ergibt sich hiernach der absolute Widerstand

$$\text{dieser Lösung bei } 15^\circ = \frac{59,79 \cdot 3124,5 \cdot 75}{1,776 \cdot 5} = 1577800.$$

Nach der Tabelle verhält sich aber der Widerstand einer Lö-
sung von 13,5 pC. bei 15° zu dem einer Lösung von 20,83 pC.
bei 20°, wie 30,82 : 23,33. Hiernach würde der absolute
Widerstand für die Horsford'sche Lösung

$$= 1194300$$

seyn.

3) Dieselbe Lösung untersuchte ich jetzt in dem von Hors-
ford angewandten Kasten und fand für 5 Centim. Abstand und
2460 Quadratmillimeter Querschnitt den Widerstand = 79,20
Windungen bei 14° Temperatur. Hieraus der absolute Wider-
stand = 1495950; reducirt man diesen auf die Horsford'sche
Lösung bei 20°, so wird er

$$= 1110400.$$

4) Endlich habe ich eine, jedoch nicht chemisch reine Lö-
sung von 13,92 pC. bei 15° in dem Horsford'schen Kasten
auf dieselbe Weise untersucht und fand den Widerstand
= 1507400, was auf die Lösung von 20,83 pC. bei 20°
Temperatur reducirt

$$1162180$$

giebt.

Den grössten Werth lege ich auf das zweite dieser Resul-
tate (das zugleich dem Mittel aus allen vieren: 1175320, ziemlich
nahe kommt), weil die Anwendung des Cylinders eine grössere
Genauigkeit als die des Kastens erwarten läßt, und weil ich
glaube, daß die *unmittelbare* Bestimmung der Widerstände der
bei den ersten Versuchen angewandten *Berechnung* derselben aus

zwei Ablenkungen, vorzuziehen ist. Ich gebe daher den Werth
1194300

als den wahrscheinlichsten Ausdruck für den Leitungswiderstand einer Kupfervitriollösung von 20,83 pC. bei 20° Temperatur.

Die zweite von Horsford untersuchte Kupferlösung enthält 11,06 pC. Reducirt man den dafür gefundenen Widerstand 1410200 auf die erste Lösung von 20,83 pC., so erhält man den Werth

1053100

statt 972320.

Nach den Versuchen von Edm. Becquerel *) würde sich der Widerstand derselben Lösung bei 20° auf ungefähr

1305400

berechnen. Meine Resultate liegen also zwischen denen von Horsford und Becquerel.

In Poggend. Annalen Bd. XLIV, S. 349 findet sich eine Abhandlung von Lenz, welche die Bestimmung des absoluten Widerstandes einer Kupfervitriollösung durch einen magnet-electrischen Strom zum Gegenstand hat. Er findet den Widerstand = 6857500 mal dem des metallischen Kupfers, für eine bei 14°,5 gesättigte Lösung. Wenn das zur Einheit gewählte Kupfer chemisch rein war, so ergibt sich hieraus der Wider-

stand auf Regulatorwindungen bezogen = $\frac{6857500}{11,286} = 607400,$

offenbar viel kleiner als die sämmtlichen gefundenen Widerstände. Eine genauere Vergleichung mit meinen Resultaten ist jedoch nicht möglich, da, wie ich aus eignen Erfahrungen weiß, durch bloße Angabe der Sättigungstemperatur der Gehalt einer Lösung noch nicht genau gegeben ist.

Im Ganzen geht aus dem Gesagten hervor, daß die Versuche in dem Kasten mit denen in dem Glascylinder angestellten

*) a. a. O.

24 *Becker, über die Abhängigkeit des electrischen Leitungs-*

so ziemlich gleiche Resultate geben. Ich habe daher zur Bestimmung des absoluten Widerstandes der Schwefelsäure mich ebenfalls des Kastens bedient mit Anwendung von Platinplatten; einige meiner unmittelbar erhaltenen Resultate setze ich zur Probe hierher. Die Anfüllungshöhe betrug 38,5 Millim. $t = 20^{\circ},6$. Die Galvanometernadel wurde constant auf 26° gehalten.

| Abstand der Platten in Cent. | Widerstand in Regulatorwind. | Differenz der Widerstände | Widerstand für 5 Cent. |
|------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------|
| 5 | 13,45 | | |
| 10 | 10,95 | 2,50 | 2,50 |
| 5 | 13,45 | | |
| 12,5 | 9,67 | 3,73 | 2,49 |
| 5 | 13,34 | 3,70 | 2,46 |
| 12,5 | 9,62 | | |
| 7,5 | 12,12 | 2,53 | 2,53 |
| 12,5 | 9,57 | 2,49 | 2,49 |
| 7,5 | 12,00 | 2,49 | 2,49 |
| 12,5 | 9,45 | | |
| 5 | 13,14 | 3,68 | 2,45 |
| 12,5 | 9,47 | | |

Im Mittel also für 5 Centim. 2,49 Windungen, woraus der absolute Widerstand $\frac{2,49 \cdot 38,5 \cdot 75 \cdot 75}{1,776 \cdot 5} = 60725$. Reducirt

man diesen nach der für die Schwefelsäure gegebenen Formel auf 20° , so wird er

$$= \frac{60725 \cdot 4,50}{4,45} = 61430.$$

Horsford hatte dafür den Werth 56180 gefunden.

Verschweigen darf ich jedoch nicht, dafs meine Schwefelsäure, obwohl durch sorgfältig geleitete Destillation gewonnen, gleichwohl nicht absolut rein war, wie sich aus der nach und nach während des Versuchs etwas, wenn auch sehr wenig steigenden Polarisation ergab.

Da nach meinen Versuchen bei 20° der Widerstand der

Salpetersäure dem der Schwefelsäure gleich ist, so ist also auch der der letzteren bei $20^{\circ} = 61430$. — Nach den Versuchen von Becquerel berechnet sich der Widerstand einer Salpetersäure von etwas geringerem specifischem Gewichte (1,33), als die meinige, bei 20° auf 76030.

Bei dem Zinkvitriol endlich habe ich, um den durch das rasche Absetzen des Zinks an der negativen Platte entstehenden Unannehmlichkeiten zu begegnen, vorgezogen, die Versuche zwar in dem von Horsford gebrauchten Kasten, aber nach der bei meinen ersten Versuchen mit Kupfervitriol im Glas-cylinder angewandten Methode anzustellen; ich fand für die zweite der früheren Zinklösungen, welche in 100 CC. 48,00 Grm. ZnO , SO_3 + 7 aq. enthält, bei 13° den absoluten Widerstand $= 1018100$, also bei 20° nach der beim Zinkvitriol gegebenen Formel :

$$= \frac{1018100 \cdot 30,68}{35,15} = 888630.$$

Für die erste Lösung ergibt sich aus der Vergleichung mit den früheren Versuchen der Widerstand

$$= \frac{888630 \cdot 28,30}{30,68} = 819700.$$

Horsford findet für eine weit verdünntere Lösung 1896000. Dividirt man die gefundenen absoluten Widerstände mit den entsprechenden Werthen, welche sich aus den für die verschiedenen Flüssigkeiten gegebenen Formeln berechnen, so erhält man die folgenden Coëfficienten, mit welchen diese Formeln zu multipliciren sind, um die Widerstände in absolutem Mafse zu geben :

| | |
|---------------|--------|
| Schwefelsäure | 13650 |
| Salpetersäure | 13650 |
| Zinkvitriol | 28960 |
| Kupfervitriol | 51190. |

Ueber die Verbindungen der Sulfocarbaminsäure;

von Dr. *Heinrich Debus*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Marburg.

Erste Abhandlung.

Es sind nun bereits 25 Jahre verflossen seitdem Zeise seine schöne Arbeit *) über die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Schwefelkohlenstoff dem Publikum übergab. Die Resultate dieser, für die damalige Zeit mit seltener Sorgfalt ausgeführten Untersuchung, waren die Entdeckung des Ammoniumsulfocarbonats, und wie ich unten zeigen werde des sulfocarbaminsauren Ammoniumsulfurets, welches Zeise irrthümlich als Schwefelwasserstoff - Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfurenat von Berzelius) nach der Formel: $C_2 N H S_2$, AmS betrachtete.

Wenn Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und wasserfreier Alkohol zusammengebracht werden, so beobachtet man nebeneinander zwei Processe, 1) die Bildung von Ammoniumsulfocarbonat und Schwefelcyanammonium, 2) die unmittelbare Vereinigung von 2 At. Ammoniak mit 2 At. Schwefelkohlenstoff zu sulfocarbaminsauren Ammoniumsulfuret. Concentrirte Flüssigkeiten, eine Temperatur von 30 bis 40°, und Vorherrschen des Ammoniaks im Verhältniss zum Schwefelkohlenstoff, sind Bedingungen, die das Auftreten der unter 1) erwähnten Körper, wogegen verdünntere Auflösungen von Ammoniak in Alkohol, überschüssiger Schwefelkohlenstoff und eine Temperatur von 10 bis 15° die Bildung der unter 2) angeführten Substanz vorzugsweise befördern.

*) Schweigger's Journal Bd. XLI, S. 98.

Was die Darstellung der erwähnten Verbindungen anbetrifft, so verweise ich auf die oben citirte Abhandlung.

Sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret.

Das Salz krystallisirt in langen dünnen citronengelben Prismen, welche einen schwachen Geruch nach Schwefelammonium besitzen, und sich in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger auflösen.

Aus einer concentrirten wässerigen Lösung derselben scheiden Salzsäure und Schwefelsäure die Sulfocarbaminsäure in Verbindung mit Schwefelwasserstoff als ein farbloses Oel ab, welches sich sehr schnell in nicht weiter untersuchte Producte zersetzt, unter denen aber Schwefelcyanwasserstoff in bedeutender Menge auftritt. Bringt man eine verdünnte Auflösung des Salzes mit Salzsäure zusammen, so wird eine höchst geringe Menge eines weissen flockigen Körpers ausgefällt, während die ganze Flüssigkeit unklar wird. Nach mehreren Tagen findet man auf dem Boden des Gefäßes einen flüssigen Körper, welcher alle Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs besitzt. Die Auflösung selbst riecht nach Cyansäure und enthält viel Schwefelcyanwasserstoff.

In feuchter Luft zerfließt das sulfocarbaminsaure Ammoniumsulfuret zu einer trüben Flüssigkeit, welche fast nur aus Schwefelcyanammonium zu bestehen scheint. Mit Kalilauge erwärmt zersetzt sich dasselbe in Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Wasser und Ammoniak. $C N H_2 S; CS_2 NH_4 S + 3 KO = 3 HO + 2 KS + C_2 N S, KS + N H_3$. Chlor, Jod und Brom entziehen demselben das Ammonium unter Abscheidung eines Körpers, der nach der Formel $C_2 N H_2 S_4$ zusammengesetzt ist.

- I. 0,168 Grm. im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,070 Grm. Kohlensäure und 0,090 Grm. Wasser.

II. 0,311 Grm. gaben 0,131 Kohlensäure und 0,155 Wasser.

In 100 Theilen :

| | gefunden | | berechnet | | |
|-------------|----------|-------|-----------|------------|-------|
| | I. | II. | Aeq. | | |
| Kohlenstoff | 11,31 | 11,48 | 2 | 12 | 10,90 |
| Wasserstoff | 5,9 | 5,53 | 6 | 6 | 5,45 |
| Stickstoff | „ | „ | 2 | 28 | „ |
| Schwefel | „ | „ | 4 | 64 | „ |
| | | | | <hr/> 110. | |

Wenn man die geringe Beständigkeit dieser Substanz berücksichtigt, so sind die geringen Abweichungen zwischen den beobachteten und gefundenen Zahlen leicht erklärbar. Wäre die Formel, welche Zeise aufgestellt hat, richtig, so hätten 12,9 pC. Kohlenstoff und 6,5 pC. Wasserstoff gefunden werden müssen.

Das sulfocarbaminsaure Ammoniumsulfuret giebt mit schwefelsaurem Nickeloxydul einen gelbgrünen Niederschlag, der in Ammoniak und Salzsäure löslich ist. Mit Wasser gekocht färbt sich derselbe dunkelgrün, während man in der Flüssigkeit Schwefelcyanwasserstoff nachweisen kann. Schwefelsaures Kobaltoxydul verhält sich wie das entsprechende Nickelsalz.

Quecksilberchlorid fällt dasselbe weifs. Der Niederschlag wird auf Zusatz von Salzsäure stärker. Es scheint, als wenn ein Theil des Chlorids zu Chlorür reducirt würde, und die Wirkung dieselbe zu seyn, wie sie durch die Salzbilder hervorgerufen wird.

Salpetersaures Uranoxyd giebt mit dem sulfocarbaminsauren Ammoniak eine blutrothe Flüssigkeit, ohne dafs eine Fällung beobachtet wird.

Schwefelsaures Ceroxydul mit einer Auflösung desselben Salzes gemischt, scheidet lange glänzende, farblose Nadeln ab, welche kein Cer enthalten.

Salpetersaures Wismuthoxyd bringt einen starken gelben, in Salzsäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlag her-

vor, der aber durch das letztere Reagens eine braune Farbe annimmt.

Arsenige Säure liefert einen weissen Niederschlag, dessen Farbe, wenn er einige Zeit im feuchten Zustand aufbewahrt wird, in die gelbe übergeht. Er ist leicht löslich in Ammoniak.

Platinchlorid giebt einen starken gelbbraunen Niederschlag, der, wenn er mit Wasser gekocht wird, eine dunkelbraune Farbe annimmt und in Salzsäure unlöslich ist.

Wenn concentrirte Auflösungen von sulfocarbaminsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Chromoxyd gemischt werden, so scheiden sich nach $\frac{1}{4}$ Stunde eine Menge kleiner farbloser Nadeln aus, die Chrom und Schwefel enthalten. Nach mehreren Stunden setzt sich aus der Mutterlauge eine blaue Substanz ab.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd bildet mit demselben einen gelbweissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Aehnlich verhält sich Zinnchlorür und Antimonsuperchlorid.

Sulfocarbaminsaures Bleisulfuret.

Wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Die weisse Farbe desselben geht bei dem Trocknen etwas in das Rothe über. Mit Kalilauge erwärmt zersetzt sich dasselbe in Schwefelblei, Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Zeise giebt an, dass diese Verbindung in Wasser suspendirt, oft schon nach 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur zerstört sey. Das von mir dargestellte Salz wurde zwischen Papier an der Luft getrocknet, ohne dass eine Veränderung desselben wahrgenommen werden konnte. Wenn man das sulfocarbaminsaure Bleisulfuret mit Wasser kocht, so schwärzt sich dasselbe unter Bildung von Schwefelcyanwasserstoff.

0,676 Grm. gaben, im luftleeren Raum getrocknet, 0,155 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser.

0,501 Grm. gaben, mit Salpetersäure oxydirt und mit

Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, 0,384 schwefelsaures Bleioxyd.

In Procenten :

| | gefunden | Aeq. | berechnet | |
|-------------|----------|------|-----------|-------|
| Kohlenstoff | 6,25 | 2 | 12 | 6,12 |
| Wasserstoff | 1,13 | 2 | 2 | 1,02 |
| Blei | 52,3 | 1 | 103,8 | 53,06 |
| Schwefel | " | 4 | 64,0 | " |
| Stickstoff | " | 1 | 14,0 | " |
| | | | <hr/> | |
| | | | 195,8. | |

Die ältere Formel verlangt 6,7 pC. Kohle und 58 pC. Blei.

Sulfocarbaminsaures Zinksulfuret.

Wenn man zu einer Auflösung der Ammoniakverbindung schwefelsaures Zinkoxyd so lange zufügt, bis der erhaltene Niederschlag nicht wieder aufgelöst wird, das Ganze hierauf filtrirt und mit kaltem Wasser auswäscht, so bleibt diese Zinkverbindung als ein weißes Pulver auf dem Filter zurück. Zeise betrachtet dieselbe als Zinksulfocarbonat und giebt an, daß das sulfocarbaminsaure Zinksulfuret *), aus der Mutterlauge, bei ruhigem Stehen der Letztern in olivengrünen pyramidalen Krystallen erhalten würde. Ich habe diese Krystalle nicht bekommen, wohl aber noch geringe Mengen des anfänglich gefällten Zinksalzes.

0,325 Grm. gaben 0,117 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

Diese Zahlen geben für 100 Theile :

| | gefunden | Aeq. | berechnet | |
|-------------|----------|------|-----------|------|
| Kohlenstoff | 9,81 | 2 | 12 | 9,65 |
| Wasserstoff | 1,88 | 2 | 2 | 1,60 |
| Schwefel | " | 4 | 64 | " |
| Stickstoff | " | 1 | 14 | " |
| Zink | " | 1 | 32,3 | " |
| | | | <hr/> | |
| | | | 124,3. | |

*) Nach ihm Zinksulfurenat = $C_2 N H S_2, Zn S$.

Die Formel $C_2 N H S_3 Zn$ verlangt 11,2 pC. Kohlenstoff.

Sulfocarbaminsaures Kupfersulfuret.

Dasselbe wird aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver.

0,282 Grm. gaben 0,100 Kohlensäure und 0,044 Wasser.

0,279 Grm. gaben 0,092 Grm. Kupferoxyd.

0,389 Grm. gaben 0,750 Grm. Platinchloridammonium.

0,168 Grm. gaben 0,622 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Daten geben für 100 Theile :

| | gefunden | berechnet | | |
|-------------|----------|-----------|-------|---------|
| | | Aeq. | | |
| Kohlenstoff | 9,67 | 2 | 12 | 9,69 |
| Wasserstoff | 1,73 | 2 | 2 | 1,61 |
| Schwefel | 50,90 | 4 | 64 | 51,68 |
| Stickstoff | 12,11 | 1 | 14 | 11,33 |
| Kupfer | 26,32 | 1 | 31,8 | 25,69 |
| | 100,73 | | 123,8 | 100,00. |

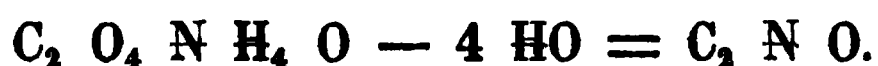
Die Formel, welche Zeise aufstellt, verlangt 44 pC. Schwefel.

Die erwähnten Verbindungen sind im Allgemeinen durch ihre Neigung ausgezeichnet, schon bei gelindem Erwärmen, oder Behandlung mit Alkalien, in Schwefelwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelmetall zu zerfallen. Der Kork mit dem das Gefäß verschlossen war, in dem das vollkommen getrocknete Kupfersalz aufbewahrt wurde, färbte sich roth, von Schwefelcyaneisen. Man muß daher bei der Darstellung dieser Körper die Temperatur möglichst niedrig halten, und so schnell wie es die Umstände erlauben arbeiten.

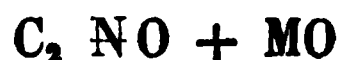
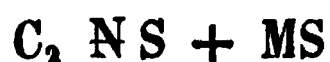
Zwei Atome kohlenaures Ammoniumoxyd minus zwei At. Wasser enthalten die Elemente des carbaminsauren Ammoniumoxyds, einer Verbindung, welche nach Laurent in der That

entsteht, wenn Ammoniak und Kohlensäure beide in wasserfreier Form zusammengebracht werden. Schwefelkohlenstoff und Ammoniak geben, wenn beide wasserfrei sind, sulfocarbaminsäures Ammoniumsulfuret. Die Entstehung dieser Körper ist also der der amminsauren Ammoniumsalze, welche aus den Säuren $C_n H_n O_4$ hervorgebracht werden, vollkommen ähnlich.

Zieht man von saurem, kohlsaurem Ammoniumoxyd 4 At. Wasser ab, so erhält man die Formel der Cyansäure :



Saures, sulfokohlensaures Ammoniumsulfuret weniger 4 At. Schwefelwasserstoff giebt Sulfocyansäure : $C_2 S_4, N H_4 S - 4 HS = C_2 N S$. Dieser Körper ist ebensowenig, wie die Cyansäure, in isolirter Form bekannt. Dagegen finden wir nach Völkels Untersuchungen *) in dem Verhalten ihrer Verbindungen eine große Aehnlichkeit. In der angeführten Abhandlung entwickelt derselbe Gründe, welche die Formel $C_2 NS + HS$ für die Schwefelblausäure sehr wahrscheinlich machen. Demnach hat man :



wo M ein Metall oder Wasserstoff bedeutet.

Die Glieder $C_2 NS$ und $C_2 NO$ verhalten sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure wie Succinimid zu Bernsteinsäure, oder wie Oxalanil zu Oxalsäure. Sulfocyansäure und Sulfocarbaminsäure werden durch Schwefelwasserstoff, sowie Cyansäure und Carbaminsäure durch Wasser, im Statu nascenti in die entsprechenden stickstofffreien Säuren und Ammoniak verwandelt.

Die Uebereinstimmung, welche wir nach den Angeführten zwischen der Cyansäure, Sulfocyansäure, und den Imiden finden, vermisst man, wenn die zuerst erwähnten Körper von einer

*) Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 106.

andern Seite betrachtet werden. Sie besitzen entschieden den Character der Säuren, und enthalten keinen Wasserstoff. Es sind Verbindungen, welche unverkennbar ein anderes Radical enthalten, als diejenigen als deren Imide sie angesehen werden können. Die Beweglichkeit der Elemente im Cyan gestattet es, daß seine Sauerstoff- und Schwefelverbindung, unter dem Einfluß gewisser Reagentien, in Körper zerfallen, welche sich zu ihnen wie Camphersäure zu Campheranil verhalten.

Den Versuch von Berzelius und Marcet, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in trockner Form aufeinander wirken zu lassen, hat Laurent wiederholt *) und gefunden, daß hierbei Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium (geschwefeltes Carbamid) entsteht. Sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret bildet sich demnach unter solchen Bedingungen nicht.

Das von Hofmann und Laurent entdeckte Sulfocarb-anilid, sowie das von Delbos hervorgebrachte Schwefel-Naphtalidam-Carbamid, verhalten sich ihrer Zusammensetzung nach zu Anilin und Naphtalidam, wie Schwefelcyanammonium zu Ammoniak. Es wäre wünschenswerth diese Körper, welche wir noch so wenig kennen, in dieser Richtung genauer zu untersuchen. Wenigstens ist es sehr wahrscheinlich, daß das Sulfocarb-anilin, weil Anilin nach den neueren Arbeiten dem Ammoniak so ähnlich ist, ein dem Schwefelcyanammonium analoger Körper ist.

Das von mir in einer andern Abhandlung **) beschriebene Xanthogenamid stimmt in allen seinen Eigenschaften recht gut mit der Formel $\text{AeO}, \text{CN H}_2 \text{O}; \text{C S}_2$ überein. Demnach würde dasselbe ein carbaminsaures Aethyloxyd seyn, in dem der halbe Sauerstoffgehalt durch seine äquivalente Menge Schwefel vertreten ist. In der Schwefelphosphorsäure von Wurtz und der

*) Journal für pract. Chem. von Erdm. u. March. XLIV, S. 163.

**) Diese Annalen Bd. LXXII, S. 1.

34 Wöhler, über die Natur des metallischen Titans.

Schwefelarsensäure von Cloez haben wir schon ähnliche Beispiele. Schliesslich will ich die erwähnten analogen Verbindungen, der Uebersicht wegen zusammenstellen :

| | |
|----------------------------------|---|
| Kohlensaures Ammoniumoxyd | 2 (N H ₄ O, CO ₂), |
| Carbaminsaures Ammoniumoxyd | N H ₄ O, C N H ₂ O; CO ₂ , |
| Cyansaures Ammoniumoxyd | N H ₄ O, C ₂ N O, |
| Ammoniumsulfocarbonat | 2 (N H ₄ S, CS ₂), |
| Sulfocarbamins. Ammoniumsulfuret | N H ₄ S, C N H ₂ S; CS ₂ , |
| Schwefelcyanammonium | N H ₄ S, C ₂ N S. |

Ueber die Natur des metallischen Titans; von F. Wöhler.

(Aus den Abhandlungen der K. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen.)

Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bildung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht das, wofür man sie bis jetzt gehalten hat, sie sind nicht einfacher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, zusammengesetzt nach der Formel : $\text{Ti C}^2 \text{N} + 3 \text{Ti}^3 \text{N}$. Diese Zusammensetzung wird durch die folgenden Thatfachen bewiesen :

Erhitzt man die Würfel in trockenem Chlorgas, so bildet sie bekanntlich liquides Titanchlorid, zugleich aber sublimirt sich in reichlicher Menge ein sehr flüchtiger Körper in kleinen, schwefelgelben Krystallen. Diese Krystalle sind eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid. Von Wasser werden sie unter Erhitzung aufgelöst und diese Lösung besitzt, nachdem man durch Quecksilber das freie Chlor daraus weggenommen

hat, den eigenthümlichen, so heftigen Geruch des Cyanchlorids, welches davon abdestillirt werden kann *).

Schmilzt man Titanwürfel als feines Pulver mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali.

Glüht man die zerriebenen Würfel in einem Porzellanrohr in einem Strom von Wasserdampf, so findet, wie schon Regnault beobachtete, eine reichliche Wasserstoffgasentbindung statt, aber leitet man dabei das Gas durch abgekühltes Wasser, so nimmt dieses den Geruch nach Ammoniak und nach Blausäure an, beide außerdem leicht nachweisbar durch alle ihnen eigenthümlichen Reactionen.

Wendet man zu diesem Versuche die Würfel unzerrieben an, so behält die entstehende Titansäure die Form abgerundeter Würfel. Aber betrachtet man sie bei ungefähr 300facher Vergrößerung, so erkennt man, daß sie aus einer Aggregation von zum Theil sehr wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen bestehen, und diese Krystalle haben merkwürdiger Weise die Form des Anatas. Es sind spitze Quadratoctaëder meist mit starker Querstreifung der Flächen, von starkem diamantähnlichem Glanz, theils farblos, meist aber von nelkenbrauner Farbe; kurz es ist künstlicher Anatas mit allen Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Feststellung der quantitativen Zusammensetzung der Würfel bot mancherlei Schwierigkeiten dar und veranlafte anfangs manchen fruchtlosen Versuch. Sie wurden zunächst aus

*) Man erhält diese Verbindung unmittelbar, wenn man Cyanchloridgas zu Titanchlorid leitet. Die Vereinigung geht unter starker Wärmeentwicklung sehr rasch vor sich. Die Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers werde ich an einem andern Orte näher angeben. — Daß George, der Entdecker des Titanchlorids, dieser Krystalle nicht erwähnt, ist kein Beweis, daß er sie nicht erhielt, sondern ein Beweis, daß er sie nicht beachtete.

den Eisen- und Gestellsteinsmassen, worin sie in den Hohöfen vorzukommen pflegen, durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und Schlämmen ausgeschieden und zuletzt durch concentrirte Flusssäure sorgfältig von fremder Beimengung gereinigt. Aber in diesem scheinbar reinen Zustande enthalten sie noch Graphitblättchen mechanisch eingemengt, und selbst auf den anscheinend reinsten bemerkt man unter starker Vergrößerung hier und da noch eisenschwarze Parthien von glänzenden Graphitblättchen aufsitzend, die nicht leicht zu entfernen sind.

Bei einem Versuche, wobei 1,4105 Grm. ausgelesener Würfel in luftfreiem trocknem Chlorgas verbrannt und bis zur völligen Erschöpfung geglüht wurden, blieb 0,025 oder 1,772 pC. eines lockeren, schwarzen Rückstandes, indem aufser dem liquiden Chlorid zugleich ein starkes Sublimat von krystallisirtem Titanchlorid - Cyanid erhalten wurde. Wasser zog aus dem schwarzen Rückstand 0,012 oder 0,85 pC. eines zerfließlichen Salzes aus, welches aus Chlorcalcium mit einer Spur Chlorkalium bestand. Der unlösliche schwarze Rückstand wog 0,013 oder 0,921 pC. und bestand aus mikroskopischen glänzenden Graphitblättchen.

Ich war anfangs geneigt, die Chlorcyan-Bildung überhaupt solchem blofs eingemengten Kohlenstoff zuzuschreiben und die eigentliche Substanz der Würfel für blofses Stickstofflitan zu halten. Allein mehrfache Versuche, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von dem gleich zu beschreibenden Stickstofflitan mit fein zerriebenem Roheisen-Graphit oder mit Zuckerkohle in trocknem Chlorgas das so charakteristische Titan-Cyanchlorid hervorzubringen, gaben keine Spur von diesem Körper. Hieraus ging also hervor, dafs die Würfel zwar ungefähr 1 pC. Graphit als unwesentliche Einmengung, zugleich aber noch Kohlenstoff in Form von Cyan enthalten müssen.

Zur Bestimmung des Titangehaltes wurden drei analytische Versuche gemacht :

1) 1,6745 Grm. zerriebener, durch Schlämmen des Pulvers möglichst von Graphit befreiter Würfel wurden in einem Platinschiff in einem langsamen Strom von Sauerstoffgas verbrannt. Die Masse verglimmte mit weißem Feuer. Die gebildete Titansäure war in Folge dieser starken Verbrennungshitze sehr zusammengesintert und liefs daher eine unvollständige Verbrennung vermuthen. Sie wurde daher zum zweiten Mal in einem Sauerstoffstrom geglüht, und da sie dadurch an Gewicht noch zugenommen hatte, so wurde sie hierauf fein zerrieben und in einem Platintiegel über der Spirituslampe unter Luftzutritt einer sehr lange dauernden Glühhitze ausgesetzt, so lange bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm. Sie war hell zimmtbraun und wog nun 2,133 Grm., entsprechend 76,58 pC. Titan in den Würfeln *).

2) 2,948 Grm. ausgesuchter, sehr fein zerriebener Würfel wurden bei starker Glühhitze in einem Porzellanrohr auf einem Porzellanschiff in einem lange anhaltenden Strom von Wasserdampf oxydirt. Die gebildete Titansäure wog 3,764 Grm., entsprechend 76,76 pC. Titan in den Würfeln.

3) 1,00 Grm. ausgesuchter ganzer Würfel wurden in einem Platintiegel in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali aufgelöst. Die Oxydation geht auf diese Weise sehr rasch unter reichlicher Entbindung von schwefliger Säure vor sich, anfänglich unter Abscheidung eines leichten Schaumes von Graphit, der aber nach und nach ebenfalls verschwindet. Die vollkommen weisse Masse wurde in vielem lauem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Er wog 1,355 Grm., entsprechend 84,47 pC. Titan. Da hier mit

*) Das Atomgewicht des Titans zu 301,55 genommen.

Wahrscheinlichkeit ein Rückhalt von Schwefelsäure und Kali zu vermuthen war, so wurde diese Titansäure mit größter Sorgfalt durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wieder aufgeschlossen, die Masse in Wasser gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt und gewaschen. Sie wog nun nach dem Glühen, wobei sie unter Ammoniakgeruch verglimmte und bräunlich wurde, 1,305 Grm., entsprechend 78,46 pC. Titan in den Würfeln.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 77,26 pC. Titan.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde der Versuch gemacht, sehr fein geriebenes Würfelpulver wie bei einer organischen Analyse mit Natronkalk zu glühen und den Stickstoff als Platinsalmiak zu bestimmen. Allein die Zersetzung ging auf diese Weise nur sehr unvollständig vor sich. Eben so wenig gelang es, das bei der Oxydation der Würfel in Wasserdampf entstehende Ammoniak auf diese Weise vollständig zu bestimmen, offenbar weil in der starken Glühhitze im Porzellanrohr zu viel Ammoniak wieder zersetzt wurde. Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak durch Schmelzen mit Kalihydrat mißlang ebenfalls, weil das Glasgefäß noch vor der vollständigen Oxydation des Würfelpulvers durch das Kalihydrat durchfressen wurde.

Es wurde daher der Versuch gemacht, den Stickstoff durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali frei zu machen und als Gas aufzusammeln, was vollkommen gelang. Ausgesuchte, sehr fein zerriebene Würfel wurden in einer kleinen Retorte durch Zusammenschmelzen mit dem zuvor glühend geschmolzenen Salz aufgelöst. Der Hals der Retorte war mit Asbest, der mit concentrirter Kalilauge benetzt war, locker ausgefüllt. Zur vollständigen Wegnahme aller Kohlensäure und schwefligen Säure wurde er mit einer Röhre verbunden, die mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt war. An dieser Röhre befand sich, nach Art der früheren Stickstoffbestimmungsmethode

bei der organischen Analyse, eine Gay-Lussac'sche Ableitungsröhre, durch die das Gas in einem graduirten Rohr über Quecksilber aufgesammelt wurde.

0,376 Grm. Würfel gaben 58,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 17° C. und 753^{mm}. Druck, = 54,57 CC. bei 0° und 760^{mm}. Druck, = 0,0688 Grm. oder 18,30 pC. Stickstoff.

Es blieb nun noch die directe Bestimmung des als Cyan in den Würfeln enthaltenen Kohlenstoffs übrig. Bei der einen Titanbestimmung, durch Verbrennung der Würfel in Sauerstoffgas, wurde die gebildete Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgesammelt. Von 1,6745 Grm. Würfel wurden 0,200 Kohlensäure erhalten, entsprechend 3,26 pC. Kohlenstoff. Allein da es sich zeigte, daß bei diesem Versuch die Verbrennung nur unvollständig stattgefunden hatte, so hatte diese Zahl nur in sofern Werth, als sie eine weitere Bestätigung war, daß die Würfel ausser dem Graphit noch chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten.

Die Würfel haben die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, funkensprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle zu verbrennen. Die Wärmeentwicklung hierbei steigert sich bis zur Weissglühhitze und ist so groß und so momentan, daß selbst das Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln zusammenschmilzt. Eben so heftig verbrennen sie als Pulver mit chlorsaurem Kali.

Diese leichte Oxydation konnte zu einer sicheren Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt werden. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, daß das Bleioxyd, wegen seiner leichten Schmelzbarkeit, das geeignetste Mittel zur vollständigen Verbrennung war. Es wurde in Gestalt von schwach geglühter, halb zersetzter, vollkommen kohlensäurefreier Mennige angewendet und, zur Mäßigung der Verbrennung, in sehr großem Ueberschuß mit dem sehr feinen Würfelpulver gemengt. Die

Verbrennung geschah, wie bei einer organischen Analyse, in einem Glasrohr und mit Anwendung zweier Kaliapparate.

0,802 Grm. ausgesuchter Würfel gaben 0,134 Grm. Kohlensäure = 4,56 pC. Kohlenstoff, den als Graphit darin enthaltenen Kohlenstoff mit eingerechnet.

Nach diesen Analysen enthalten die Würfel in 100 Theilen, mit Vernachlässigung der kleinen, unwesentlichen, wahrscheinlich variirenden Menge von Calcium- und Kaliumverbindung:

| | |
|-------------|---------------|
| Titan | 77,26 |
| Stickstoff | 18,30 |
| Kohlenstoff | 3,64 |
| Graphit | 0,92 |
| | <hr/> 100,12. |

Geht man von dem Titangehalt aus und nimmt das Fehlende als Kohlenstoff und Stickstoff, so machen diese zusammen 22,74 aus, was mit der direct gefundenen gemeinschaftlichen Menge = 22,86 nahe genug übereinstimmt. Und bestimmt man, nach der gefundenen Titan- und Kohlenstoffmenge, den Stickstoffgehalt indirect aus dem Verlust, so beträgt er 18,18, was ebenfalls mit der directen Bestimmung = 18,30 hinreichend nahe stimmt.

Aus diesen Zahlen geht für die Zusammensetzung der Titanwürfel, nach Abzug des unwesentlichen, eingemengten Graphitgehaltes, die Formel $\text{Ti C}^2 \text{N} + 3 \text{Ti}^3 \text{N}$ hervor, nach welcher sie in 100 Theilen enthalten müssen:

| | |
|-------------|-------|
| Titan | 78,00 |
| Stickstoff | 18,11 |
| Kohlenstoff | 3,89. |

Das heisst sie bestehen in 100 Theilen aus:

| | |
|-----------------|--------|
| Titancyanür | 16,21 |
| Stickstofftitan | 83,79. |

Ich hoffe, dass es mir gelingt, diese beiden Verbindungen auch für sich darzustellen.

Man könnte vermuthen, daß die Würfel das C^2N in Form von sogenanntem Paracyan enthalten; allein da dieser Körper noch zu wenig genau untersucht ist, als daß man mit Ueberzeugung an sein Dasein glauben könnte, so würde diese Vorstellungsweise keinen größeren Werth haben, als die andere, die dadurch, daß aus den Würfeln wirklich eine Cyanverbindung hervorgebracht werden kann, viel größere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Was die Bildungsweise dieser Würfel betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, daß sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen.

Ein Gemenge von wasserfreiem Kaliumeisencyanür und Titansäure wurde in einem verschlossenen Tiegel über eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Es wurde eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse erhalten, aus der Wasser nur noch Spuren von Cyankalium auszog. Bei 300facher Vergrößerung betrachtet, erkannte man darin überall, untermengt mit metallischem Eisen, ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark glänzenden, feinen, kurzen Prismen, die unzweifelhaft aus der Substanz der Würfel bestanden. Bei Behandlung der Masse mit concentrirter Salzsäure wurde das Eisen unter heftiger Wasserstoffentwicklung aufgelöst, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, sehr ähnlich dem Pulver von zerriebenen Würfeln: Unter dem Mikroskop zeigte es sich als ein Gemenge von kupferfarbenen Nadeln mit einer schwarzen Substanz, nämlich Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verglimmte es zu gelblicher Titansäure; beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbrannte es mit Entwicklung von Weißglühhitze, indem das dabei reducirte Kupfer zu Kugeln schmolz. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelte es reichlich Ammoniakgas. Beim Erhitzen in Chlorgas gab es Titanchlorid und die Krystalle von Titan-

Cyanchlorid in Menge, unter Zurücklassung von pulveriger Kohle.

Bei einem zweiten Versuch wurde dem obigen Gemenge, um vielleicht zur besseren Ausbildung von Krystallen eine schmelzende Masse zu erhalten, noch eine kleine Menge kohlenaures Kali zugesetzt. Es wurde eine schwarze blasige Schlacke erhalten mit einem grossen Eisenregulus, dessen Oberfläche gestrikt krystallinisch und theilweise mit kupferfarbenem Titan umgeben war, von dem sich aber weder im Innern noch in der Schlacke eine weitere Menge fand.

Die bis jetzt bezweifelte Angabe von Zinken *), dass die Titanwürfel in sehr hoher Temperatur flüchtig seyen, habe ich bestätigt gefunden. Einige Gramm reiner Titanwürfel wurden in einem kleinen lutirten Porzellantiegel, der, umgeben und bedeckt von einer dicken Lage Kohlenpulver, in einem größeren hessischen Tiegel stand, ungefähr eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Die Würfel waren scheinbar unverändert geblieben, sie waren durchaus nicht zusammengesintert, aber etwas heller an Farbe und matter geworden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die meisten Flächen matt und krystallinisch geworden, wie ein von Säure oberflächlich angegriffenes krystallinisches Metall; auch waren die Kanten nicht mehr so scharf wie zuvor. Dabei war die innere Seite des hessischen Tiegeldeckels kupferroth, wie verkupfert, geworden, zum Beweis, dass sich von den Würfeln ein Theil zu verflüchtigen angefangen hatte und gasförmig durch die Kohlenlage hindurchgegangen war. Der unglasirte Porzellantiegel war inwendig und auswendig schwarz geworden. Wahrscheinlich würde bei länger andauernder Hitze eine vollständige Verflüchtigung stattgefunden haben. Auch an den Würfeln, wie sie aus den Hohöfen kommen, sind zuweilen solche matte Flächen zu sehen, wie wenn nach ihrer

*) Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 160.

Entstehung durch weitere Einwirkung der Hitze eine Verflüchtigung begonnen hätte.

Die Würfel, die mir zu dieser Untersuchung dienten, stammten alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt *), eine Titanmasse von wenigstens 80 Pfund gefunden worden ist. Sie füllten theils gangartige Spalten in der Quarzmasse des Bodensteins aus, theils waren sie in Massen von metallischem Eisen enthalten. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus anderen Hohöfen, namentlich nicht solche, die in Schlacken vorkommen, zu untersuchen; allein es ist wohl nicht zu zweifeln, daß sie in der Zusammensetzung immer identisch sind.

Stickstoff-Titan.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es, bei der Aehnlichkeit der Farbe, ein verzeihlicher Irrthum, auch die zuerst von H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten, wiewohl ein einziger quantitativer Verbrennungsversuch gezeigt hätte, daß man von 100 Theilen davon nicht 166 Titansäure erhält, wie man erhalten müßte, wäre dieser Körper reines Titan, sondern nicht ganz 120 Titansäure, daß also fast 28 pC. darin etwas Anderes sind, als Titan. Dieser andere Körper ist Stickstoff. In der That, das nach Liebig's Methode **) aus dem Ammoniak-Titanchlorid durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas dargestellte Titan ist Stickstoff-Titan, zusammengesetzt nach der Formel Ti^3N^2 . Es ist also in der Zusammensetzung verschieden von dem in den Würfeln enthaltenen. Auch erkennt man bei näherer Vergleichung, daß sie beide in der Farbe wesentlich verschieden sind; bei dem Stickstofftitan ist sie mehr kupferroth, bei den Würfeln hat sie einen starken Stich ins Gelbe. Namentlich ist diese viel

*) Diese Annalen Bd. XLVII, S. 122.

**) Pogg. Ann. XXI, S. 159.

gelbere Farbe bei manchen, sehr glänzenden Würfeln deutlich, die vielleicht völlig ohne Luftzutritt erkalteten und darum nicht anlaufen konnten.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt das Stickstofflitan reichlich Ammoniak, eben so beim Glühen in Wasserdampf. In Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Titanchlorid, aber selbst in inniger Vermengung mit Kohle bildet es dabei keine Krystalle von Titan-Cyanchlorid, wie schon oben erwähnt wurde.

Zur Bestimmung seiner quantitativen Zusammensetzung war es hinreichend, den Titangehalt darin durch Oxydation zu Titansäure zu ermitteln und aus dem Verlust den Stickstoff zu berechnen.

Die Verbrennung geschah in einem Platintiegel über der Spirituslampe und erforderte zur Vollendung jedes Mal über eine Stunde. Zuerst liefen die Blättchen stahlfarben an und dann verglimmten sie. Dabei zeigte sich die Erscheinung, daß in einer gewissen Periode der Oxydation die Stückchen mit Geräusch zu zerspringen anfangen, und zwar immer erst, als die Verbindung schon fast vollständig zu Titansäure oxydirt war und die Hitze verstärkt wurde, so daß es aussieht, als ob die Erscheinung mit den von meinem ausgezeichneten Freunde so schön dargelegten Uebergängen der einen Titansäure-modification in die andere im Zusammenhang stehe. Die gebildete Titansäure war heiß citrongelb, nach dem Erkalten gelblich-weiß, während die auf diese Weise aus den Würfeln gebildete stets heller oder dunkler zimmtbraun war. Bei 500facher Vergrößerung zeigte sich die erstere deutlich krystallinisch, durchscheinend.

0,276 Grm. in dichten, glänzenden, von der Glasfläche, worauf sie sich gebildet hatten, abgelösten Blättchen gaben 0,334 Grm. Titansäure, entsprechend 72,76 pC. Titan.

0,2345 Grm. in glänzenden Blättchen von anderer Darstellung gaben 0,2810 Titansäure = 72,02 Titan.

0,646 Grm. als dunkel kupferfarbenes Pulver gaben 0,773 Titansäure = 71,94 Titan.

Das Mittel aus diesen drei Zahlen ist 72,24 pC. Titan, also 27,76 pC. Stickstoff.

Dies entspricht der Formel $\text{Ti}^3 \text{N}^2$, nach welcher dieses Stickstofftitan in 100 Theilen enthalten muß :

| | |
|------------|-------|
| Titan | 72,1 |
| Stickstoff | 27,9. |

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Stickstoff und Titan; ich habe gefunden, daß es deren noch zwei andere giebt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducibaren Metalloxyden vermischt und zum Glühen erhitzt, sich unter heftiger, sprühender Feuerentwicklung zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Kupferschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das *Stickstoff-Titan* (Ti N^*) entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strom von trockenem Ammoniakgas aussetzt und darin erkalten läßt. Die Verbindung ist ein dunkel violettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. Wendet man ganze Stücke von Titansäure an, so erhält man die Verbindung in dunkelviolett kupferfarbenen, metallisch glänzenden Stücken. Allein die Verwandlung bleibt dann gewöhnlich nur oberflächlich. Selbst Krystalle von Rutil werden auf diese Weise an der Oberfläche dunkel kupferroth, im Innern schwarz.

0,549 Grm. durch Glühen an der Luft oxydirt, gaben 0,591 Titansäure. Dies giebt :

*) Um das schlecht lautende Wort Stickstoff in Zusammensetzungen zu vermeiden, möchte es wohl am besten seyn, die Stickstoffmetalle in Zukunft *Nitrete* (von Nitretum) zu nennen, also zu sagen Titan-nitret etc.

| | gefunden, berechnet nach Ti N | |
|------------|--|---------|
| Titan | 64,66 | 63,269 |
| Stickstoff | 35,34 | 36,731. |

Der Mangel an besserer Uebereinstimmung hat darin seinen Grund, daß diese Verbindung beim längeren Glühen in Ammoniakgas oder in Wasserstoffgas, welches letztere bei ihrer Bildung durch partielle, in der Hitze für sich erfolgende Zersetzung von Ammoniak frei wird, anfängt, Stickstoff zu verlieren und sich in die folgende Verbindung zu verwandeln. Nach dem Glühen in Wasserstoffgas gab eine Portion 65,95 Titan, und nach nochmaligem Glühen in Ammoniakgas eine andere 66,6.

Das *Stickstoff-Titan* $\text{Ti}^5 \text{N}^3$ entsteht, wenn man die Verbindung $\text{Ti}^3 \text{N}^2$ in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas einer heftigen Glühhitze aussetzt und in dem Gasstrom erkalten läßt. Noch unter der Glühhitze beginnt der Theil vom Stickstoff, den die Verbindung verliert, in Form von Ammoniak wegzugehen, was also ein neuer Fall von Ammoniakbildung ist. Hat man das kupferrothe Stickstoff-Titan in glänzenden Blättern angewendet, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen. Pulverförmig ist sie bronzefarben, metallisch schimmernd.

0,3665 Grm. gaben beim Verbrennen 0,452 Titansäure.

0,213 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,262 Titansäure.

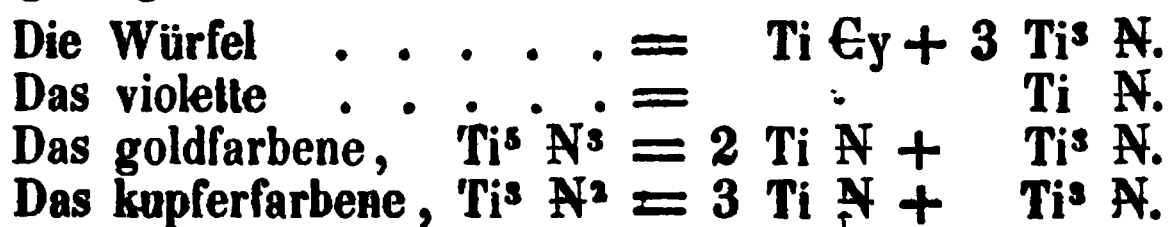
Dies giebt :

| | I. | II. | berechnet nach $\text{Ti}^5 \text{N}^3$ |
|------------|-------|-------|---|
| Titan | 74,13 | 73,94 | 74,16 |
| Stickstoff | 25,87 | 26,06 | 25,84. |

Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenigstens der Farbe nach zu urtheilen, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. In beiden Fällen erhält man einen metallglänzenden Körper, ungefähr von der Farbe von Glockenmetall, aber innig gemengt mit Kohle, welche wohl auch die Abweichung in der Farbe bedingt. Bei der Dar-

stellung mit Blausäuredampf bildete sich Cyanammonium und die Stückchen waren meist mit rufsartiger Kohle belegt. Bei der mit Cyangas dargestellten dagegen war keine Kohle sichtbar. Sie kam aber zum Vorschein und blieb zurück, als die Verbindung in Chlorgas verbrannt wurde. Hierbei bildete sich nur Titanchlorid und keine Spur der krystallisirten Cyanidverbindung, zum Beweise, daß dieses Stickstoff-Titan das in den Würfeln enthaltene Cyantitan nicht enthält. Auffallend ist es indessen, daß es auf diesem Wege nicht entsteht.

Aus dem nun Angeführten geht hervor, daß es vier, in Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene Verbindungen zwischen Stickstoff und Titan giebt; ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, daß hier ein ähnliches Verhältniß stattfindet, wie bei den Oxydationsstufen mancher Metalle, daß nämlich nur zwei davon selbstständige Verbindungsstufen sind, die beiden anderen aber Verbindungen zwischen diesen. Als die einfachen Stickstoffverbindungen des Titans könnten betrachtet werden das in den Würfeln enthaltene, freilich für sich noch nicht dargestellte Stickstoff-Titan $Ti^3 N$, und zweitens das violett kupferfarbene, welches durch Glühen der Titansäure in Ammoniakgas gebildet wird, $= Ti N$. Die beiden anderen könnten Verbindungen zwischen jenen beiden ersteren seyn, wie die folgende Aufstellung zeigt :



Es bleibt mir nun noch die Frage zu beantworten übrig, wie eigentlich das reine metallische Titan beschaffen ist. Dieses ist zuerst von Berzelius dargestellt, wiewohl nicht näher untersucht worden. Es ist der schwarze Körper, den er durch Erhitzen von Kaliumtitan-Fluorür mit Kalium erhielt *). Ich habe

*) Pogg. Annal. IV, S. 3.

es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuererscheinung stattfindende Reduction in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe vornahm. Die erkaltete Masse wurde mit vielem Wasser übergossen, die leichteren, titansäurehaltigen, grauen Antheile sorgfältig abgeschlämmt und das schwere Pulver zuletzt, zur Entfernung von allem unzersetzt gebliebenen Salz, mit vielem lauen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das metallische Titan ist ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Bei 100facher Vergrößerung sieht man, daß es aus zusammengesinterten Klümpen besteht und vollkommenen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Auch durch Druck nimmt es keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer außerordentlich glänzenden Feuererscheinung. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über derselben, mit demselben blendenden Glanz und demselben Funkensprühen, wie das Uran. Das kleinste, kaum sichtbare Stäubchen bildet einen äußerst glänzenden, sternförmigen Funken. Mit Mennige oder Kupferoxyd vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuerentwicklung, daß die Masse wie ein Schuß sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem, blitzähnlichem Feuer. Die entstehende Titansäure ist pulverig, aber bei starker Vergrößerung sieht man, daß sie zusammengesintert, glänzend und krystallinisch ist und hier und da metallischglänzende, eisengraue Kugeln eingeschmolzen enthält, die ohne Zweifel Titan sind, welches, bei der so momentan stattfindenden Verbrennung der Oxydation entgehend, geschmolzen ist. Ich glaube nicht, daß es noch einen anderen Körper giebt, der mit so außerordentlicher Entwicklung von Licht und Wärme verbrennt, wie das Titan. Aehnlich glänzend ist seine Verbrennung in Chlorgas, welches übrigens bei gewöhnlicher Temperatur darauf nicht wirkt.

Das Titan ist ein wasserzersetzendes Metall, womit auch die von H. Rose und Regnault beobachtete wasserzersetzende Eigenschaft des Schwefeltitans im Einklang steht. Schon bei 100° fängt es für sich an das Wasser zu zersetzen und schwach Wasserstoffgas zu entwickeln. Von Salzsäure, jedoch erst beim Erwärmen, wird es unter lebhafter Wasserstoffentbindung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür, $TiCl$. Ammoniak bildet darin einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoffgas zu entwickeln und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weisse Titansäure übergeht.

Was endlich das von Laugier, Berthiër u. A. beschriebene, angeblich metallische Titan ist, welches sie durch Reduction von Titansäure in Kohlentiegeln bei heftigem Essenfeuer erhielten und theils als messinggelb, theils als kupferroth beschreiben *), lasse ich unausgemacht, glaube aber nicht, daß es metallisches Titan war, man müßte denn bei diesem Körper zweierlei allotropische Zustände annehmen wollen.

Die obigen Erfahrungen werde ich nun auch auf andere, dem Titan verwandte Körper, namentlich auf Wolfram, Silicium, Bor u. s. w. auszudehnen versuchen, in der Hoffnung, dadurch überhaupt unsere Kenntnisse von den Stickstoffmetallen, deren erste Entdeckung man Schrötter verdankt, zu erweitern und auch über die von Balmain entdeckten Verbindungen sicheren Aufschluß zu erhalten.

Dem Hrn. Dr. Städeler sage ich meinen Dank für die grofse Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit zu leisten die Gefälligkeit hatte.

*) Gmelin's Handbuch 1848, II, S. 431.

Ueber Papaverin; von Georg Merck.

In einer früheren Notiz habe ich mitgetheilt, daß es mir gelungen ist, aus dem Opium eine von den seither beschriebenen verschiedene, wohl characterisirte Basis darzustellen, welcher ich den Namen *Papaverin* gegeben habe.

Die Darstellung des Papaverins gelingt leicht auf folgendem Wege. Fällt man einen wässerigen Auszug des Opiums mit Natron und behandelt den Niederschlag, welcher grossentheils aus Morphin besteht, mit Weingeist, so erhält man eine braune Tinctur, die beim Verdunsten einen dunkeln Rückstand läßt. Behandelt man denselben mit verdünnter Säure und filtrirt, so läßt sich aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak eine braune harzartige Masse fällen, welche viel Papaverin enthält und welche mir zur Darstellung des reinen Papaverins diene.

Wird dieses Harz in verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit essigsaurem Kali versetzt, so schlägt sich ein dunkler, harzartiger Körper nieder, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser mit kochendem Aether behandelt wurde. Beim Erkalten der ätherischen Lösung schied sich das Papaverin in Krystallen aus.

Später erhielt ich diese Basis auf eine einfachere Weise, indem das im Wasserbade getrocknete Harz mit seinem gleichen Gewichte Weingeist versetzt wurde, wodurch eine schmierige, syrupartige Masse entstand, welche nach mehrlägigem Stehen bei einer Temperatur von 25° R. zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Man preßt diese stark aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Behandeln mit Thierkohle. Das auf diese Art erhaltene Papaverin ist indessen noch mit Narcotin vermischt; man behandelt es daher mit Salzsäure und läßt krystallisiren, wobei das schwerlösliche und leicht krystallisir-

bare, salzsaure Papaverin sich ausscheidet, so dafs durch Waschen mit kaltem Wasser alles Narcotin entfernt werden kann.

Das Papaverin krystallisirt aus Weingeist in verworren zusammengehäuften, spiefsigen, weissen Krystallen, welche in kaltem Weingeist oder Aether schwerlöslich sind, in der Wärme dagegen sich reichlicher lösen und beim Erkalten dieser Lösungen wieder abgeschieden werden. In Wasser ist es unlöslich; die Lösungen des Papaverins bläuen kaum geröthetes Lackmuspapier. Eine charakteristische Reaction des Papaverins ist die, beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure eine tief blaue Färbung anzunehmen.

Zur Analyse habe ich das Papaverin aus reinem salzsaurem Salz, welches aus der wässerigen Lösung auskrystallirt war, dargestellt, indem dasselbe in heifsem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Weingeist krystallisirt wurde.

I. 0,1935 Grm. Substanz gaben 0,5015 Kohlensäure und 0,1160 Wasser.

II. 0,2150 Grm. Substanz gaben 0,5556 Kohlensäure und 0,1223 Wasser.

III. 0,2321 Grm. Substanz gaben 0,6010 Kohlensäure und 0,1390 Wasser.

IV. 0,3515 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,1180 Platin.

In 100 Theilen berechnen sich hiernach :

| | I. | II. | III. | IV. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 70,68 | 70,47 | 70,62 | „ |
| Wasserstoff | 6,65 | 6,32 | 6,65 | „ |
| Stickstoff | „ | „ | „ | 4,75. |

Diese Zahlen führen bei Berücksichtigung des aus dem Platindoppelsalz abgeleiteten Atomgewichts zu der Formel :



welche in 100 Theilen verlangt :

| | berechnet | | Mittel der Versuche |
|---------------------|-----------|---------|---------------------|
| 40 Aeq. Kohlenstoff | 240 | 70,79 | 70,59 |
| 21 „ Wasserstoff | 21 | 6,20 | 6,50 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | 4,13 | 4,75 |
| 8 „ Sauerstoff | 64 | 18,88 | „ |
| | 339 | 100,00. | |

Chlorwasserstoffsäures Papaverin. Das Papaverin wird von verdünnter Salzsäure leicht gelöst und auf Zusatz eines Säureüberschusses in der Form einer schweren und dicken Flüssigkeit zum Theil wieder gefällt, welche sich am Boden des Gefäßes ansammelt. Bei ruhigem Stehen bilden sich sowohl in dieser ölartigen Schichte, als auch in der darüber stehenden sauren Lösung Krystalle aus, so daß die untere Schichte zuletzt ihrer ganzen Masse nach sich in ein Haufwerk wohl ausgebildeter, mehrere Linien großer Krystalle verwandelt. Durch Auflösen derselben in kochendem Wasser und mehrtägiges Stehen lassen sich große und vollkommen reine Krystalle des salzsauren Salzes gewinnen, welche geradrhombische Prismen darstellen *).

Zur Analyse wurden dieselben mit kaltem Wasser abgewaschen, worin sie sich nur sehr wenig lösen, und bei 100 getrocknet.

I. 0,3151 Grm. Substanz gaben 0,7358 Kohlensäure und 0,1695 Wasser.

II. 0,2213 Grm. Substanz gaben 0,5180 Kohlensäure und 0,1213 Wasser.

III. 0,2712 Grm. Substanz gaben 0,6365 Kohlensäure und 0,1506 Wasser.

IV. 0,5979 Grm. Substanz gaben 0,2286 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

*) Die genauere Krystallbeschreibung ist schon in diesen Annalen Bd. LXVI, S. 127 mitgetheilt.

| | I. | II. | III. | IV. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 63,40 | 63,83 | 64,00 | „ |
| Wasserstoff | 5,97 | 6,09 | 6,17 | „ |
| Chlor | „ | „ | „ | 9,42. |

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_{40}H_{21}NO_8 + HCl$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

| | | berechnet | | Mittel der Versuche |
|---------------------|-------|-----------|--|---------------------|
| 40 Aeq. Kohlenstoff | 240 | 63,91 | | 63,74 |
| 22 „ Wasserstoff | 22 | 5,86 | | 6,07 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | 3,72 | | „ |
| 8 „ Sauerstoff | 64 | 17,04 | | „ |
| 1 „ Chlor | 55,3 | 9,48 | | 9,42 |
| | <hr/> | | | |
| | 375,5 | 100,00. | | |

Papaverin-Platinchlorid. Eine Lösung von salzsaurem Papaverin giebt mit Platinchlorid einen gelben, pulverförmigen Niederschlag, welcher sowohl in Alkohol, als auch in Wasser unlöslich ist. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,1925 Grm. Substanz gaben 0,3095 Kohlensäure und 0,0814 Wasser.

II. 0,3795 Grm. Substanz gaben 0,6063 Kohlensäure und 0,1538 Wasser.

III. 0,3525 Grm. Substanz gaben 0,5645 Kohlensäure und 0,1420 Wasser

IV. 0,5823 Grm. Substanz hinterließen 0,1035 Platin.

V. 0,6135 „ „ „ 0,1090 „

VI. 0,5670 „ „ „ 0,1015 „

VII. 0,4220 „ „ „ 0,0755 „

Diese Bestimmungen gehen in 100 Theilen :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 43,84 | 43,60 | 43,68 | „ | „ | „ | „ |
| Wasserstoff | 4,69 | 4,50 | 4,47 | „ | „ | „ | „ |
| Platin | „ | „ | „ | 17,77 | 17,76 | 17,88 | 17,89, |

entsprechend der Formel : $C_{20}H_{21}NO_8, HCl + PtCl_2$.

| | | berechnet | | Mittel der Versuche |
|---------------------|-------|-----------|--|---------------------|
| 40 Aeq. Kohlenstoff | 240 | 44,02 | | 43,71 |
| 22 " Wasserstoff | 22 | 4,04 | | 4,55 |
| 1 " Stickstoff | 14 | 2,57 | | " |
| 8 " Sauerstoff | 64 | 11,74 | | " |
| 3 " Chlor | 106,5 | 19,53 | | " |
| 1 " Platin | 98,7 | 18,10 | | 17,82 |
| | <hr/> | | | |
| | 545,2 | 100,00. | | |

Salpetersaures Papaverin. Durch Zusammenbringen der Base mit Salpetersäure konnte das Salz nicht rein dargestellt werden, da es bei dem geringsten Ueberschufs an Säure gelb gefärbt wurde. Es wurde daher durch doppelte Zersetzung aus dem salzsauren Salze bereitet. Die heiße Lösung dieses Salzes wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und noch heiß von dem niederfallenden Chlorsilber abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirte das salpetersaure Papaverin aus.

0,2526 Grm. Substanz gaben 0,5645 Kohlensäure und 0,1416 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff 60,94

Wasserstoff 6,21,

entsprechend der Formel : $C_{40} H_{21} N O_8 + N O_6 H$, welche in 100 Theilen verlangt :

| | | berechnet | | gefunden |
|---------------------|-------|-----------|--|----------|
| 40 Aeq. Kohlenstoff | 240 | 59,70 | | 60,94 |
| 22 " Wasserstoff | 22 | 5,47 | | 6,21 |
| 2 " Stickstoff | 28 | 6,97 | | " |
| 14 " Sauerstoff | 112 | 27,86 | | " |
| | <hr/> | | | |
| | 404 | 100,00. | | |

Die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes ist wohl die Ursache der nicht unbedeutenden Abweichung der Analyse von der Rechnung.

Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um die Einwir-

kung, welche das Papaverin auf den thierischen Organismus ausübt; zu ermitteln, aber gefunden, daß es in dieser Beziehung mit anderen Alkaloiden nicht verglichen werden kann. In der That kann man nicht unbeträchtliche Mengen dieser Base zu sich nehmen, ohne irgend eine besondere Wirkung davon zu spüren.

Um das Papaverin mit dem in derselben Pflanze vorkommenden Narcotin zu vergleichen, habe ich dasselbe mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt, ohne jedoch dadurch zu einfachen Zersetzungen zu gelangen.

Wird Papaverin mit Manganhyperoxyd, Schwefelsäure und Wasser längere Zeit gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit braun und nach einigen Stunden scheiden sich braune, krystallinische Flocken aus. Sie wurden auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, welches sie nach und nach fast vollständig löste. Aus der wässerigen Lösung wurden sie auf Zusatz von Schwefelsäure wieder ausgeschieden. Mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier geprefst, bildeten sie eine braune, seidenglänzende krystallinische Masse. In kochendem Weingeist war dieser Körper löslich, ließ sich aber nur sehr unvollständig daraus krystallisiren. Es gelang nicht, ihn in der zur Analyse nöthigen Reinheit zu erhalten.

Ganz ähnliche Resultate erhält man, wenn man Bleihyperoxyd und Schwefelsäure auf Papaverin einwirken läßt.

Wird Papaverin mit mäßig concentrirter Salpetersäure gekocht, so erstarrt das Ganze zu einer gelben krystallinischen Masse. Wie es scheint, entsteht diese Verbindung aus Papaverin, indem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten wird. Ich habe dieselbe bis jetzt nicht näher untersucht.

Notiz über einige Zersetzungsproducte des Caffeins; von Prof. *Rochleder*.

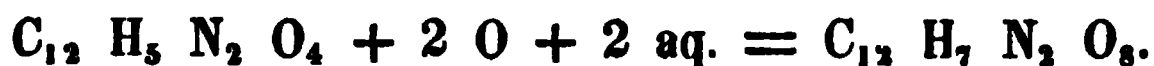
Ich habe in diesen Annalen Bd. LXXI, Seite 1 eine Arbeit über das Caffein veröffentlicht. Ich habe angegeben, daß das Caffein zerlegt wird durch oxydirende Substanzen, daß die Elemente des Cyans austreten, eine Basis und ein Körper von der Formel $C_{12} H_7 N_2 O_8$ gebildet wird. Seit der Veröffentlichung dieser Arbeit habe ich die Versuche fortgesetzt und zugleich die Arbeit von Wurtz über eine Reihe von künstlich erzeugten Alkaloiden zu Gesicht bekommen. Wurtz beschreibt unter dem Namen Methylamin eine Basis von der Zusammensetzung $C_2 H_5 N$. Diese Base ist identisch mit der, welche aus Caffein entsteht und welche ich mit dem Namen Formylin bezeichnet habe. Die Eigenschaften der beiden Substanzen sind dieselben, ebenso die Zusammensetzung. Die Formel des salzsauren Methylamin-Platinchlorids entspricht folgender Zusammensetzung, neben welche ich die Resultate der Analyse aus der oben erwähnten Abhandlung zum Vergleiche setze, so wie die nach der Formel $C_2 H_4 N, Cl H + Pt Cl_2$ berechneten Zahlen:

| berechnet | | | | gefunden von Rochleder | | | | | |
|-----------------|-------|-----------------|-------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C ₂ | 5,07 | C ₂ | 5,09 | 4,87 | 4,86 | „ | | | |
| H ₄ | 2,53 | H ₅ | 2,12 | 2,49 | 2,49 | 2,42 | | | |
| N ₁ | 5,91 | N ₁ | 5,94 | „ | „ | „ | | | |
| Cl ₃ | 44,91 | Cl ₃ | 45,08 | „ | „ | „ | | | |
| Pt ₁ | 41,58 | Pt ₁ | 41,77 | 41,42 | 41,43 | 41,43 | 41,61 | 41,42 | 41,06 |
| 100,00 | | 100,00. | | | | | | | |

Eine Analyse die ich später anstellte gab 5,2 C und 2,62 H. Diese Zahlen stimmen besser mit der Formel von Wurtz, als

der, welche ich selbst aufstellte. Der Unterschied zwischen der procentischen Zusammensetzung nach beiden Formeln ist übrigens unbedeutend.

Die Zusammensetzung des Caffeins muß also durch die Formel $C_{16} H_{10} N_4 O_4 = C_2 N, C_2 H_5 N, C_{12} H_5 N_2 O_4$ ausgedrückt werden. Bei der Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser wird das $C_2 N$ zerstört, $C_2 H_5 N$ erhält man als salzsaures Salz, die Gruppe $C_{12} H_5 N_2 O_4$ nimmt 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser auf und bildet Amalinsäure :



Wenn die Oxydation durch das fortgesetzte Einleiten des Chlorgases weiter getrieben wird, entsteht aus der Amalinsäure ein anderer Körper, von täuschender Aehnlichkeit mit Cholesterin. Es ist dieß die Substanz, die Stenhouse unter dem Namen Nitrothein beschrieb, und welche er durch Behandlung des Caffeins oder Theins mit Salpetersäure erhielt. Er verdient anders benannt zu werden, denn das Wort Nitro paßt nicht, weder seiner Zusammensetzung, noch seiner Entstehungsweise nach. Er entsteht durch die Einwirkung des Chlors ebenso wohl als durch die Einwirkung der Salpetersäure, er ist ferner keine Nitroverbindung. Wird dieser Körper mit Kali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und mit dem Kali ist eine Säure verbunden, die nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd in Form eines weißen Niederschlages ausgefällt werden kann. Ich bin eben mit der Untersuchung dieser Säure beschäftigt. Stenhouse stellte von diesem cholesterinartigen Körper, den ich Cholestrophan nennen will, keine Formel auf, er bestimmte aber seine procentische Zusammensetzung. Er ermittelte, daß 5 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Stickstoff in dieser Substanz enthalten sind. Ferner fand er 42,15 pC. C. und 4,28 H in diesem Körper.

58 Rochleder, Notiz über einige Zersetzungsproducte d. Caffeins.

Ich erhielt von 0,875 Grm. Substanz 1,3477 Kohlensäure und 0,3845 Wasser, dieses entspricht 42,0 pC. C und 4,25 pC. H.

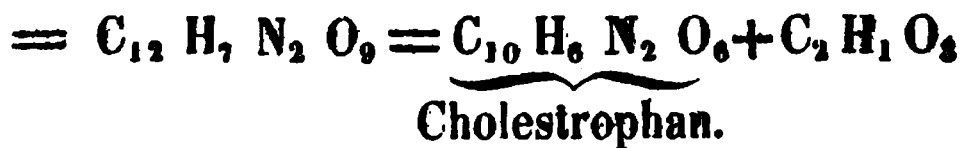
Der Stickstoff wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt. Auch in diesem Punkte sind die Bestimmungen von Stenhouse richtig. Da dieser Körper direct aus der Amalinsäure $= C_{12} H_7 N_2 O_8$ entsteht, so läßt sich mit Leichtigkeit seine Formel bestimmen, die mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt:

| | berechnet | gefunden von Rochl. | gefunden von Stenh. |
|----------|-----------|---------------------|---------------------|
| C_{12} | 42,25 | 42,00 | 42,15 |
| H_7 | 4,22 | 4,25 | 4,28 |
| N_2 | 19,71 | 20,00 | 19,56 |
| O_8 | 33,82 | 33,75 | 34,01 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Diese Formel zeigt den Ursprung des Cholestrophans:

1 Aeq. Amalinsäure $= C_{12} H_7 N_2 O_8$ mehr

1 Aeq. Sauerstoff $= O$



Das Cholestrophan unterscheidet sich von der Inosinsäure der Muskeln ($C_{10} H_6 N_2 O_{10}$ nach Liebig) durch einen Mindergehalt von 4 Aeq. Sauerstoff.

Ich will hier auf die weiter zu machenden Folgerungen über die Beziehungen zwischen Caffein und dem Kreatin, Glycocoll etc. nicht eingehen, ich behalte es mir vor diese zu besprechen, wenn der Schluss der Arbeit über Caffein publicirt seyn wird.

Ueber Nitromannit ; von *Adolph Strecker*.

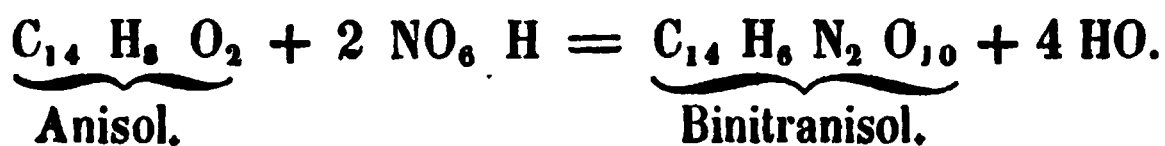
Es ist noch nicht lange her, daß kurz nach dem Bekanntwerden der Bildungsweise der Schiefsbaumwolle sich eine große Anzahl Chemiker mit der Untersuchung des Pyroxyllins beschäftigte und durch Anwendung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, welche schon früher von Muspratt und A. W. Hofmann *) zur Erzeugung von Nitroverbindungen angewandt worden war, verschiedene andere salpetersäurehaltige Körper darstellten. Es ist durch diese Untersuchungen nachgewiesen, daß die Wirkungsweise des Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure sich in einer Beziehung nicht von der Wirkung der reinen Salpetersäure unterscheidet : für je ein Aeq. Salpetersäure (NO_5H), welches in die Verbindung eintritt, treten 2 Aeq. Wasser aus, oder was dasselbe ist, die Analyse der neu entstandenen Verbindung zeigt, daß in derselben für je ein Aeq. Untersalpetersäure (NO_4), welches eingetreten ist, ein Aeq. Wasserstoff austrat. In einer anderen Beziehung zeigt sich indessen die Wirkung des Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure von der Wirkung der ersteren Säure verschieden; die Zahl der eintretenden Aequivalente Salpetersäure ist im ersteren Falle größer. Eine andere Zersetzungsweise der organischen Körper durch Salpetersäure besteht in der Verbrennung eines Theiles des Wasserstoffs und Kohlenstoffs derselben auf Kosten des Sauerstoffs dieser Säure; auch diese Wirkung zeigt das Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, aber in auffallend vermindertem Grade. Endlich können beide Zersetzungen gleichzeitig eintreten, so daß der

*) Diese Annalen Bd. LVII, S. 214.

organische Körper oxydirt wird und das entstandene Product die Elemente der Salpetersäure aufnimmt. Bei Anwendung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure tritt entweder keine Oxydation ein, oder sie greift weniger tief ein, während dagegen eine gröfsere Aufnahme von Salpetersäure stattfindet. Die schönen Versuche von Cahours *) zeigen in der That, um nur ein Beispiel anzuführen, dafs die Anisinsäure durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Wärme Binitranisol und Nitrophenesäure liefert, deren erste eine Nitroverbindung des Anisols, letztere eine des Phenylhydrats darstellt. Theilen wir die zersetzende Einwirkung der Salpetersäure in mehrere Abschnitte, so können wir uns denken, dafs durch den Einflufs der Salpetersäure die Anisinsäure in Kohlensäure und Anisol zerfällt $\text{C}_{16} \text{H}_8 \text{O}_6 = 2 \text{CO}_2 + \text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_2$.

$\underbrace{\text{C}_{16} \text{H}_8 \text{O}_6}_{\text{Anisinsäure.}} = 2 \text{CO}_2 + \underbrace{\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_2}_{\text{Anisol.}}$

Das Anisol zersetzt sich mit 2 Aeq. Salpetersäure in Binitranisol und Wasser :



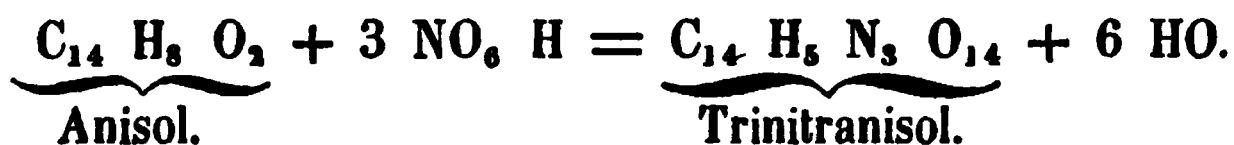
Außerdem bewirkt die Salpetersäure durch Abgabe von Sauerstoff eine Oxydation des Binitranisols und führt dasselbe in Nitrophenesäure über, indem gleichzeitig Kohlensäure und Wasser gebildet wird :



Behandelt man dagegen Anisinsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, so wird dieselbe vollständig in Trinitranisol übergeführt, ohne dafs eine weitere Oxydation, wodurch ein Körper aus der Phenylreihe entstände,

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 230.

eintritt. Statt 2 Aeq. Salpetersäure werden dagegen von dem Anisol 3 Aequivalente aufgenommen :



Dieselben Unterschiede zwischen der Wirkung der Salpetersäure und der eines Gemisches dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet man auch bei anorganischen Körpern. Die Wirkung der Salpetersäure auf Salzsäure oder Chloralkalien und umgekehrt sind bekannt; mit der größten Leichtigkeit zersetzen sich beide, unter Entwicklung von Chlor und einer Nitrochlorverbindung; ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure hat auf Chlornatrium in der Kälte keine Wirkung, und erst beim Sieden tritt, wiewohl sehr schwierig, eine Zersetzung ein. Bringt man aber Wasser zu der mit Chlornatrium versetzten Mischung der concentrirten Säuren, so findet augenblicklich eine heftige Einwirkung statt. Metallisches Kupfer wird bekanntlich von rauchender Salpetersäure unter stürmischer Entwicklung von rothen Dämpfen angegriffen. Dieselbe Salpetersäure kann, wenn man sie mit ihrem doppelten Volum Schwefelsäurehydrat vermennt, mit Kupfer zusammengebracht werden, ohne daß die geringste Zersetzung eintritt; ein Zusatz von wenig Wasser bringt sogleich eine reichliche Entwicklung von rothen Dämpfen hervor.

Trotz der großen Anzahl von Chemikern, welche sich mit der Untersuchung der, durch die Einwirkung von Schwefel-Salpetersäure entstehenden Körper beschäftigt haben, ist man über die Zusammensetzung derselben, wenn man die von Cahours beobachteten Zersetzungen ausnimmt, noch ungewiss. In der That sind es gerade die wichtigsten derselben, wie die Schießbaumwolle, der Nitromannit, deren wahre Zusammensetzung uns noch unbekannt ist, oder über welche wenigstens noch Zweifel bestehen, da nicht zwei Chemiker zu derselben Formel

für diese Körper gelangten. Der Grund hiervon liegt bei dem Pyroxylin gewiss zum Theil darin, daß es nie gelingt, die ganze Menge der unlöslichen Pflanzenfaser in die neue Verbindung überzuführen, so daß das erhaltene Product ein Gemenge von Pyroxylin und unveränderter Pflanzenfaser ist. W. Crum, welcher allein diesen Umstand berücksichtigte, gelangte zu der Formel $C_{12} H_7 O_7 + 3 NO_2$ oder $\frac{C_{12} H_7}{3 NO_2} \{ O_{10}$, die von allen die wahrscheinlichste ist. Eine andere Ursache der Verschiedenheit der analytischen Ergebnisse beruht ferner darin, daß bei den Analysen stickstoffhaltiger Körper, welche zugleich so sauerstoffreich sind, die Bildung von Stickoxydgas auch bei Anwendung von metallischem Kupfer nur schwierig verhindert werden kann, wodurch einerseits ein beträchtlicher Ueberschuß in dem gefundenen Kohlenstoff, andererseits bedeutende Fehler in der Stickstoffbestimmung eintreten können.

Domonte und Ménard, sowie Sobrero haben durch Behandlung von Mannit mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure einen stickstoffhaltigen Körper erhalten, welchen sie *Nitromannit* nennen, und der vor anderen derartigen Körpern durch die Leichtigkeit, mit welcher er im krystallisirten Zustande erhalten werden kann, sich auszeichnet. Die Darstellung dieses Körpers ist sehr einfach und gelang am besten auf folgende Weise :

Ein Theil feingepulverter Mannit wurde in einer Reibschale von Porzellan mit wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht übergossen und bis zur vollständigen Lösung mit dem Pistill umgerührt, hierauf mit etwas Schwefelsäure versetzt und abwechselnd Salpetersäure und Schwefelsäure zugefügt, bis $4\frac{1}{2}$ Theile Salpetersäure und $10\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure verbraucht waren. Man erhielt hierdurch eine ziemlich feste, breiartige Masse, welche auf einen mit Glasstücken verstopften Trichter geworfen und abtropfen gelassen wurde. Die

aus feinen Krystallen bestehende Masse wurde hierauf mit kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Papier geprefst und mit kochendem Alkohol behandelt, worin sie sich leicht löste, und beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausschied. Die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure läßt auf Zusatz von Wasser noch eine nicht unbeträchtliche Menge Nitromannit fallen, welche man mit der anderen Portion vereinigen kann. Man kann daher auch sogleich die breiartig gewordene Masse mit ihrem mehrfachen Volum Wasser versetzen und das Ganze abfiltriren. Wesentlich bei dieser Darstellung des Nitromannits ist nur die Anwendung einer möglichst starken Salpetersäure, da bei dem gewöhnlichen Scheidewasser eine Ausscheidung von Nitromannit nicht stattfindet.

Der aus Alkohol krystallisirte Nitromannit stellt eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende weisse Masse, von seidenartigem Glanz dar. Die Krystallnadeln sind ziemlich voluminös, so dafs die kochend gesättigte Lösung in Alkohol beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. In kaltem Alkohol lösen sie sich nur wenig, so dafs man gut thut, die warme Lösung durch einen Wasserbadtrichter zu filtriren. In Wasser ist der Nitromannit unlöslich; warmer Äether löst ihn leicht auf und scheidet beim Erkalten ihn theilweise wieder ab. Von verdünnter Schwefelsäure wird er beim Kochen nicht zersetzt; im Falle die Säure etwas concentrirter ist, schmilzt er beim Kochen damit; concentrirte Schwefelsäure löst ihn reichlich und ohne Gasentwicklung auf; setzt man zu dieser Lösung Kupferspähe, so bemerkt man keine Veränderung, aber wenige Tropfen Wasser bewirken in diesem Falle eine reichliche Entbindung rother Dämpfe, während sich die Lösung durch Aufnahme von Kupferoxyd grün färbt. Verdünnte Kalilauge hat keine Einwirkung auf Nitromannit, concentrirte löst ihn beim Kochen unter Zersetzung und rothbrauner Färbung; alkoholische Kalklösung zeigt diese Wirkung schon in der Kälte. Beim vor-

sichtigen Erhitzen in einer Proberöhre schmilzt der Nitromannit unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Masse. Erhitzt man wenig stärker, so verpufft die geschmolzene Masse unter reichlicher Entbindung von rothen Dämpfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Diese Verpuffung ist nicht sehr heftig, so daß man nicht unbedeutende Mengen in einer offenen Proberöhre erhitzen kann, ohne daß diese dabei Schaden leidet. Durch Schlagen mit einem Hammer explodirt dagegen der Nitromannit äußerst heftig und mit starkem Knall. Ein schwaches Reiben bringt keine Verpuffung hervor, so daß man den Nitromannit in einer Reibschale ohne Gefahr in ein feines Pulver verwandeln kann.

Die Ungefährlichkeit der Darstellung des Nitromannits, so wie die eben angeführten Eigenschaften empfehlen den Nitromannit sehr als Ersatzmittel des Knallquecksilbers, wozu ihn seine Entdecker schon vorgeschlagen haben. Durch Schmelzen in verdünnter Schwefelsäure, oder durch vorsichtiges Erhitzen für sich bis zum Schmelzen liefse, sich derselbe leicht in einer zur Anwendung geeigneteren Form erhalten, als die gewöhnliche voluminöse Krystallmasse ist. Ob derselbe im Stande ist, das Knallquecksilber vollständig bei den Zündhütchen für Schießgewehre zu ersetzen, oder ob er wenigstens beim Sprengen eine Anwendung finden dürfte, können nur weitere Versuche entscheiden.

Bei längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen scheint der Nitromannit eine allmähliche Zersetzung zu erleiden; die Glasgefäße füllen sich nach mehrjährigem Stehen mit rothen Dämpfen. Der Salpetersäuregehalt dieses Nitromannits liefs sich mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenvitriol leicht nachweisen.

Die Ermittlung der Zusammensetzung des Nitromannits bot mir anfangs einige Schwierigkeiten dar; bei der Verbren-

nung mit Kupferoxyd und Kupferdrehspähnen konnte ich die Erzeugung von Stickoxydgas nicht verhindern, so daß die Analyse einen Ueberschuß von 1 pC. Kohlenstoff ergab. Ich habe deshalb den Nitromannit mit Kupferoxyd vermischt, welches zum Theil durch Ueberleiten von Wasserstoffgas reducirt worden war und vor diese Mischung zuerst Kupferoxyd gebracht und endlich feinertheiltes metallisches Kupfer durch vollständige Reduction von Kupferoxyd gewonnen. Die Verbrennung liefs sich hierbei ausführen, ohne daß eine Bildung von Stickoxyd bemerkt werden konnte. Bei der Stickstoffbestimmung habe ich eine ähnliche Mischung angewandt; das erhaltene Gas färbte sich bei Zutritt von Luft nicht.

Der zur Analyse verwandte Nitromannit war zweimal aus Weingeist umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet worden.

- I. 0,3832 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2380 Grm. Kohlensäure und 0,0710 Grm. Wasser.
- II. 0,720 Grm. gaben ebenso verbrannt 0,4470 Grm. Kohlensäure und 0,1270 Grm. Wasser.
- III. 0,3746 Grm. gaben mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Kupfer verbrannt 0,222 Grm. Kohlensäure.
- IV. 0,7800 Grm. gaben in gleicher Weise verbrannt 0,4575 Grm. Kohlensäure und 0,1290 Grm. Wasser.
- V. 0,6695 Grm. gaben 110 CC. Stickstoff bei 27" 3''' Bar. und 22° C.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

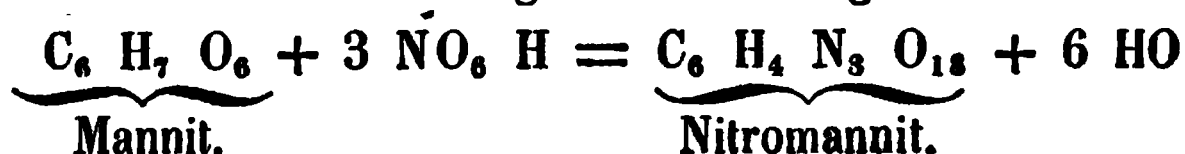
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 16,94 | 16,93 | 16,16 | 15,98 | " |
| Wasserstoff | 2,05 | 1,96 | " | 1,83 | " |
| Stickstoff | " | " | " | " | 18,20. |

Bei den beiden ersten Verbrennungen, welche mit Kupferoxyd ausgeführt wurden, bemerkte ich deutlich beim Durchsaugen von Luft durch den Kaliapparat Stickoxydgas, weshalb

dem in ihnen gefundenen Kohlenstoffgehalt kein Stimmrecht gegeben werden darf; aus den anderen Versuchen ergibt sich die Formel : $C_6 H_4 N_3 O_{18}$ oder $C_6 \begin{smallmatrix} H_4 \\ ,N O_4 \end{smallmatrix} \left\{ O_6 \right.$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

| | Aeq. | Theorie | | Mittel der Versuche |
|-------------|------|---------|--------|---------------------|
| Kohlenstoff | 6 | 36 | 15,93 | 16,07 |
| Wasserstoff | 4 | 4 | 1,77 | 1,94 |
| Stickstoff | 3 | 42 | 18,58 | 18,20 |
| Sauerstoff | 18 | 144 | 63,72 | 63,79 |
| | | 226 | 100,00 | 100,00. |

Wie man sieht, ist der Sauerstoffgehalt des Nitromannits mehr als hinreichend, um sämtlichen Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln. Die Entstehung des Nitromannits drückt folgende Gleichung aus :



Nach dieser sollte man aus 100 Theilen Mannit 248 Thle. Nitromannit erhalten. Diese Menge wird natürlich bei dem Versuch, der Löslichkeit des Nitromannits wegen, nicht erreicht, doch kann man aus 1 Thl. Mannit etwa 2 Thle. Nitromannit erhalten.

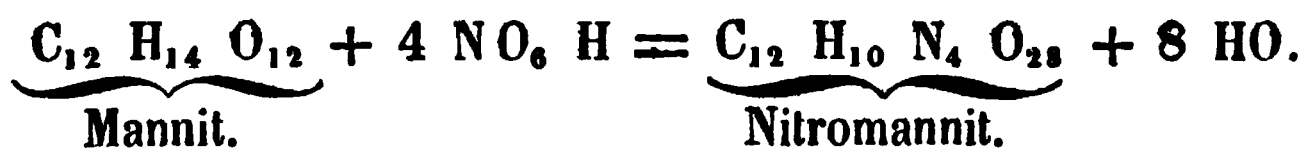
Der Nitromannit ist zuerst von Domonte und Menard *), sowie später von Svanberg und Staaf **) analysirt worden. Die Resultate ihrer Analysen stimmen nicht untereinander, und nur die einen annähernd mit den von mir gefundenen Zahlen überein. Svanberg und Staaf haben nur den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ihrer Substanz bestimmt; ich stelle ihre Analysen nebst den Formeln, welche nach Svanberg ihre Zusammensetzung darstellen sollen, nebeneinander :

*) Compt. rend. XXV, 390.

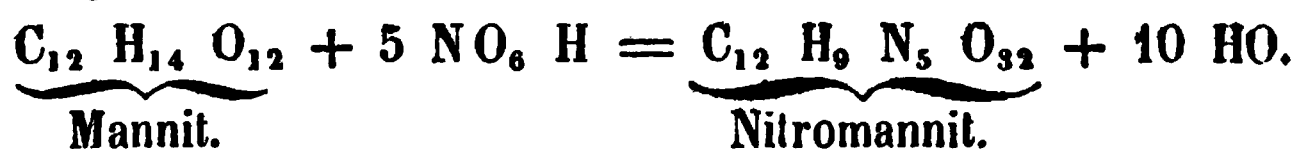
**) Svanberg's Jahresbericht 1849, S. 360.

| | Domonte u. Menard | | Svanberg u. Staaf | | $C_{12}H_{10}N_4O_{28}$, $C_{12}H_9N_5O_{32}$ | |
|-------------|-------------------|------|-------------------|------|--|--------|
| Kohlenstoff | 17,3 | 17,1 | 19,8 | 19,0 | 19,5 | 17,8 |
| Wasserstoff | 1,8 | 1,9 | 2,1 | 2,2 | 2,4 | 1,7 |
| Stickstoff | 17,5 | 17,0 | " | " | 15,2 | 17,3 |
| Sauerstoff | " | " | " | " | 62,9 | 63,2 |
| | | | | | 100,0 | 100,0. |

Von diesen Formeln ist zuerst zu bemerken, daß sie aus den Elementen des Mannits und der Salpetersäure sich nicht zusammensetzen lassen; bei der Darstellung des Nitromannits ist aber nicht die geringste Gasentwicklung zu bemerken, woraus hervorgeht, daß der Nitromannit durch Vereinigung von Mannit mit Salpetersäure unter Austritt von Wasser entsteht, ohne daß eine Oxydation von Kohlenstoff oder Wasserstoff stattfindet. Enthielte daher der Nitromannit auf 12 Aeq. Kohlenstoff 4 Aeq. Stickstoff, so würde seine Formel sich in der Weise darstellen lassen müssen, daß auf je 1 Aeq. Salpetersäurehydrat 2 Aeq. Wasser austreten, oder :



Enthielte der Nitromannit aber auf 12 Aeq. Kohlenstoff 5 Aeq. Stickstoff, so wäre seine Formel :



Ob bei dem von Svanberg und Staaf analysirten Nitromannit ersteres Verhältniß von Kohlenstoff zu Stickstoff wirklich stattfand, wie Svanberg anzunehmen geneigt ist, läßt sich bei fehlender Stickstoffbestimmung nicht entscheiden: übrigens verlangt die Formel: $C_{12} H_{10} N_4 O_{28}$, welche in diesem Falle die Zusammensetzung des Nitromannits ausdrücken würde, 19,9 pC. Kohlenstoff und 2,8 pC. Wasserstoff, Zahlen, deren Abweichungen von denen der Analyse, gerade nach der entgegengesetzten Seite, als man erwarten müßte, stattfinden. Was das zweite Verhältniß von Kohlenstoff und Stickstoff betrifft, so würde die

daraus hervorgehende Formel des Nitromannits *) : $C_{12} H_9 N_2 O_{22}$, 17,7 pC. Kohlenstoff und 2,2 pC. Wasserstoff verlangen; diese Zahlen würden zeigen, daß bei der Analyse von Domonte und Menard ein bedeutender Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff stattgefunden hätte, was bei derartigen Körpern unwahrscheinlich ist. Uebrigens kommen die Bestimmungen letzterer Chemiker den von mir anfangs erhaltenen Zahlen, bevor es mir gelang, die Bildung von Stickoxydgas zu verhindern, so nahe, daß ich in ihnen nur eine Bestätigung der von mir aufgestellten Formel erkenne und daß die Annahme, es möchten verschiedene Nitroverbindungen des Mannits bei der Behandlung des Mannits mit Schwefelsäure und Salpetersäure entstehen, sehr unwahrscheinlich erscheint.

Bekanntlich nehmen viele Chemiker statt obiger Formel des Mannits eine andere an, nämlich : $C_8 H_7 O_6$. Enthielte der Mannit 8 Aeq. Kohlenstoff, so würde, obigen Analysen zufolge, der Nitromannit die Formel : $C_8 \begin{matrix} H_5 \\ N \\ O_4 \end{matrix} \left\{ O_6 \right.$ besitzen, wonach derselbe nur 15,5 pC. Kohlenstoff und 1,6 pC. Wasserstoff enthielte, was mit den Versuchen weniger gut übereinstimmt.

Abgesehen indessen von den Analysen des Nitromannits, welchen eine entscheidende Stimme vielleicht nicht zugestanden werden dürfte, besteht meiner Ansicht nach kein Zweifel, daß die Formel : $C_8 H_7 O_6$ für den Mannit die richtige ist.

Vergleichen wir die Gründe, welche für die Richtigkeit der einen, sowie die der anderen Formel angeführt werden, so finden wir vorerst, daß die Formel : $C_8 H_7 O_6$ anfangs als der genaue Ausdruck des Resultats der Elementaranalyse aufgestellt wurde. Es ist wahr, die Formel : $C_{12} H_9 O_{22}$ ergiebt annähernd dieselbe Zusammensetzung und der Unterschied beider ist in dieser Hinsicht so gering, daß die Entscheidung nicht schlagend seyn kann, wie man sogleich durch Berechnung beider Formeln auf eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen ersieht :

*) Diese Formel haben Domonte und Menard angenommen.



Ich habe gelegentlich des Nachweises der Bildung von Mannit bei der Milchsäuregährung des Zuckers, reinen Mannit dargestellt und bei der Verbrennung von 0,3945 Grm. Substanz 0,5720 Kohlensäure und 0,2745 Wasser erhalten. Auch diese Analyse stimmt, sowie die älteren, am besten mit der Formel: $\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_6$ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| berechnet | berechnet | Liebig | Schnedermann und Knop | Strecker |
|--------------------|--------------------|--------|-----------------------|----------|
| C_6 39,67 | C_6 39,57 | 39,42 | 39,67 | 39,68 |
| H_7 7,43 | H_7 7,69 | 7,71 | 7,72 | 7,65 |
| O_6 52,90 | O_6 52,74 | „ | „ | „ |
| <hr/> 100,00. | | | | |

Die Formel: $\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_6$ hat später durch die Atomgewichtsbestimmungen Favre's eine weitere Bestätigung erhalten, indem dieser zwei Bleiverbindungen analysirte, deren eine durch die Formel: $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_4, 2 \text{PbO}$, die andere durch $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_4 + 3 \text{PbO}$ dargestellt werden kann. Nimmt man in dem Mannit 8 Aeq. Kohlenstoff an, so würden mit der Analyse nur die Formeln: $\text{C}_{24} \text{H}_{19} \text{O}_{16} + 8 \text{PbO}$ und $\text{C}_{24} \text{H}_{19} \text{O}_{16} + 12 \text{PbO}$ übereinstimmen, welche überaus unwahrscheinlich erscheinen.

Die Formel: $\text{C}_8 \text{H}_9 \text{O}_8$ für den Mannit wurde von Schnedermann und Knop *) aus ihren Analysen der mannitschwefelsauren Salze hergeleitet, worin sie auf 2 Aeq. Schwefelsäure 4 Aeq. Kohlenstoff fanden. Da sich indessen die Formel: $\text{C}_8 \text{H}_9 \text{O}_8$ nicht halbiren läßt, so nehmen sie in der gepaarten Säure 4 Aeq. Schwefelsäure an. Nimmt man nun aber in der Mannitschwefelsäure 6 Aeq. Schwefelsäure an, so erhält man für die Salze dieser Säure Formeln, welche eine mit der anderen Formel fast gleiche procentische Zusammensetzung geben. Man hat nämlich hiernach folgende zwei Formeln:

*) Diese Annalen Bd. LI, S. 132.

$C_{12}H_{11}O_9, 6 SO_3, 3 MO^*) \times 2 = C_{24}H_{22}O_{18}, 12 SO_3, 6 MO$
 oder $C_8 H_7 O_6, 4 SO_3, 2 MO \times 3 = C_{24}H_{21}O_{18}, 12 SO_3, 6 MO$.

Es wäre leicht, durch Berechnung beider Formeln und Vergleichung mit den analytischen Resultaten nachzuweisen, daß keine beider Formeln vorzugsweise durch die Analyse bestätigt wird; es ist dies indessen unnöthig, da Schnedermann und Knop, deren sorgfältige Versuche alle Anerkennung verdienen, selbst aussagen, daß wegen der leichten Zersetzbarkeit dieser Salze „ihre Zusammensetzung, namentlich ihr Wasserstoffgehalt, nicht wohl ausschließlich durch directe Analysen mit Sicherheit bestimmt werden kann.“

Schnedermann und Knop haben sich durch die größere Einfachheit der zweiten Formel bestimmen lassen, dieselbe anzunehmen, ebenso wahrscheinlich erscheint aber auch die erste Formel. Jedenfalls kann, wie sich aus dem Mitgetheilten ergibt, die Frage durch die Salze der Mannitschwefelsäure nicht entschieden werden, sondern weit eher durch die Verbindungen mit Basen und diese haben meiner Ansicht nach für die Formel: $C_8 H_7 O_6$ entschieden. Ob dieselbe verdoppelt werden muß, wie andere Chemiker vorgeschlagen, lasse ich dahin gestellt seyn, obwohl die Formel der Mannitschwefelsäure dafür spricht.

Ueber ein Zersetzungsproduct des Tyrosins; von Adolph Strecker.

Unter den Bestandtheilen des thierischen Körpers sind es besonders diejenigen, aus welchen die Organe bestehen, sowie

*) Diese Formel hat Gerhardt aus den Versuchen von Schnedermann und Knop abgeleitet. Folgende Gleichung drückt die Entstehung derselben aus :



das Albumin, Fibrin und Casein, deren chemische Geschichte noch sehr dunkel ist, während wir von den in verschiedenen Flüssigkeiten des Körpers gelösten Stoffen, wie den Substanzen der Fleischflüssigkeit, der Galle und des Harns eine dem jetzigen Standpunkte der Chemie entsprechendere Kenntniss besitzen. Der Grund hiervon liegt einerseits in der Natur der Sache, weil letztere Stoffe schon eine weit einfachere Zusammensetzung besitzen, als die Bestandtheile der Organe, indem sie entweder wirkliche Secrete sind, oder wenigstens in dem Organismus schon eine weitergehende Umwandlung erlitten haben, andererseits aber auch in der Art, in welcher dieselben bearbeitet wurden. Indem man nämlich den Beobachtungen eine Erklärung unterlegte, welche ihrer Einfachheit wegen gerne angenommen wurde, obgleich sie den genaueren Versuchen gar nicht entsprach, hielt man jede weitere Untersuchung für überflüssig und so kam es denn, dass wir über diese s. g. Proteinstoffe nur sehr wenig wissen.

Dieses Urtheil wird man nicht unbegründet finden, wenn man bedenkt, dass, um nur ein Beispiel anzuführen, bis vor einem Jahre die Zersetzung des Albumins, Fibrins und Caseins durch Säuren für äusserst einfach ausgegeben wurde, indem das s. g. Protein dieser Stoffe unter Zutritt von Wasser und Sauerstoff in eine Huminsäure und in Ammoniak zerfallen sollte, eine Umwandlung, von welcher man angab, dass sie durch Versuche ermittelt sey und welche durch eine sehr einfache Gleichung dargestellt wurde, während, wie die neueren Versuche von Bopp *) dargethan haben, ausser Leucin, Tyrosin und Ammoniak bei dieser Zersetzung noch eine Anzahl anderer, bis jetzt nicht näher untersuchter Stoffe entsteht.

Um eine richtige Kenntniss dieser Thiersubstanzen zu erhalten, hat man in neuerer Zeit einen anderen Weg eingeschlagen, welcher zwar nicht schnell, aber um so sicherer zum

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 25.

Ziele führen wird. Seit einigen Jahren ist, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig, eine Reihe von Untersuchungen über die Zersetzungsproducte dieser Thierstoffe angestellt worden und es wird gewifs gelingen, indem man zuerst die einfachsten Producte kennen lernt, stufenweise die Spitze zu erklimmen.

Von den Stoffen, welche man durch Zersetzung des Albumins, Fibrins, Caseins, der leimgebenden Gebilde, des Horns u. s. w. mit Säuren oder Alkalien erhält, sind die, offenbar die Rolle von Paarlingen spielenden Körper, Glycocoll und Leucin bis jetzt am ausführlichsten untersucht worden. Man weifs, dafs dieselben mit Basen Verbindungen eingehen, wobei 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten wird, dafs sie andererseits auch mit Säuren sich zu krystallisirten Salzen vereinigen. Sättigt man in den letzteren Verbindungen die Säure genau mit einem Metalloxyd, so bleibt häufig das hierdurch gebildete Salz in Verbindung mit dem Glycocoll oder Leucin, im Falle wenigstens das Metallsalz im Wasser löslich ist. So erhält man z. B. aus salpetersaurem Glycocoll durch Sättigen mit Kali eine Verbindung, welche gleiche Aequivalente von Salpetersäure, Kali und Glycocoll enthält. In ähnlicher Weise verhält sich die Verbindung dieser Körper mit Salzsäure. Die Verbindungen dieser Stoffe mit Salpetersäure glaubte man aber als eigenthümliche Säuren betrachten zu müssen, welchen man die Namen Glycocollsalpetersäure (*acide nitrosaccharique*) und Leucinsalpetersäure gab; ihr Darstellung durch blosses Zusammenbringen von Leucin oder Glycocoll mit salpetersauren Salzen spricht indessen entschieden dafür, dafs dieselben einfache Verbindungen dieser beiden Stoffe mit salpetersauren Salzen sind, ähnlich den Verbindungen, welche dieselben Stoffe mit anderen Salzen eingehen. Man müfste wenigstens, um consequent zu seyn, auch die Verbindungen mit Salzsäure und anderen Säuren als gepaarte Säuren betrachten, wogegen die Versuche sprechen. Die grösste Aehnlichkeit mit Glycocoll und Leucin zeigt der

Harnstoff bezüglich der Art seiner Verbindungen; wie diese Körper, verbindet er sich mit Säuren, Salzen und wie es scheint, auch mit Basen (wenigstens mit Silberoxyd).

Die Analogie zwischen Glycocoll und Leucin, welche schon die Aehnlichkeit der Verbindungsweisen beider Stoffe zeigte, tritt ferner, worauf Gerhardt und Laurent *) zuerst aufmerksam machten, in ihren chemischen Formeln hervor, welche beide in der allgemeinen Form : $C_n H_{n+1} NO_4$ sich darstellen lassen, so daß sie homologe Körper genannt werden können. Wie Liebig **) nachgewiesen hat, zeigt sich dieselbe auch noch bei den Zersetzungsproducten, indem durch Oxydation aus Glycocoll das Nitryl der Ameisensäure (Blausäure) und aus Leucin das der Valeriansäure (Valeronitryl) erhalten werden kann.

Neben Leucin tritt bei der Zersetzung der Thiersubstanzen, häufig, und zwar wie es scheint gerade da, wo Glycocoll fehlt, das Tyrosin auf, welches von Liebig zuerst aufgefunden und später von Bopp ***) und Hinterberger †) genauer beschrieben worden ist. Durch die Analysen letzteren Chemikers scheint es festgestellt zu seyn, daß das Tyrosin in der That, wie Warren de la Rue ††) vermuthete, mit der von ihm in der Cochenille aufgefundenen Substanz identisch ist, da beide bei gleichen Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung besitzen.

De la Rue und Hinterberger sind durch die Elementaranalyse des Tyrosins zu der Formel : $C_{10} H_{11} NO_6$ gelangt, ohne jedoch dieselbe durch Analysen von Verbindungen unterstützen zu können.

*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 364.

**) Ebendaselbst Bd. LXX, S. 313.

***) Ebendas. Bd. LXIX, S. 16.

†) Ebendas. Bd. LXXI, S. 70.

††) Ebendas. Bd. LXIV, S. 35.

Das Tyrosin besitzt nämlich, wie es auch seiner Formel nach zu einer anderen Reihe gehört, von Glycocoll und Leucin verschiedene chemische Eigenschaften. Für sich in Wasser nur schwerlöslich, wird es zwar von Säuren leicht gelöst, aber beim Abdampfen geht die Säure, im Falle sie leicht flüchtig ist, weg und hinterläßt unverändertes Tyrosin. Auch in Alkohol, wenn dieser mit Salzsäure versetzt ist, löst sich das Tyrosin leicht auf und auf Zusatz von Aether entsteht kein Niederschlag; beim Abdampfen bleibt reines Tyrosin zurück. Ebenso wenig ließen sich Verbindungen mit Basen darstellen, obgleich auch diese die Löslichkeit des Tyrosins in Wasser und Alkohol auffallend vermehren.

Uebergießt man Tyrosin mit gewöhnlicher Salpetersäure, so löst es sich rasch unter gelber Färbung auf und nach wenigen Augenblicken entwickeln sich rothe Dämpfe, während gleichzeitig ein krystallinisches, gelbes Pulver abgeschieden wird. Die Lösung für sich abgedampft, hinterläßt Krystalle von reiner Oxalsäure. Läßt man Salpetersäure kochend auf Tyrosin einwirken, so erhält man kein gelbes Pulver und beim Abdampfen nur Oxalsäure. Da de la Rue durch Behandlung seines Stoffes aus Cochenille mit Salpetersäure lange Krystallnadeln erhielt, welche, wie er sagt, wahrscheinlich eine neue Säure sind, so bemerke ich, daß ich mich von der Identität der von mir erhaltenen Säure mit Oxalsäure, durch das Aussehen, das Verhalten beim Erhitzen in einer Röhre und die Reaction mit Kalksalzen überzeugt habe.

Vermischt man indessen Tyrosin mit Wasser und setzt tropfenweise Salpetersäure zu, so löst es sich bald auf und ein weiterer Zusatz von Salpetersäure bewirkt eine gelbe Färbung, ohne daß eine Gasentwicklung eintritt. Hört man mit dem Zusetzen von Salpetersäure auf, sobald die Flüssigkeit sich gelb gefärbt hat und läßt sie ruhig stehen, so scheidet sich nach mehreren Stunden, schnell, wenn man die Wände des Gefäßes

mit einem Glasstab reibt, ein dem oben erwähnten ähnliches gelbes Pulver ab. Die von dem Pulver abfiltrirte Flüssigkeit hinterläßt beim Verdampfen kaum einen Rückstand. Das gelbe Krystallpulver löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Schüppchen, welche gewöhnlich eine braune, fast bronzartige Farbe besitzen, nach dem Pulvern aber eine hellgelbe Färbung zeigen. Auch in kaltem Alkohol lösen sie sich, leichter in warmem, aber in geringerer Menge, als in Wasser. Die Lösungen besitzen eine saure Reaction und eine gelbliche Farbe; sie schmecken bitter. In Ammoniak oder in Kali löst sich dieser Körper leicht und mit intensiv rother Farbe auf.

Zur Analyse wurde derselbe nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,4425 Grm. verloren bei 100° nicht an Gewicht und bei 125° nach 8 Stunden 0,002 Grm. oder 0,5 pC.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit chromsaurem Bleioxyd ergab *) :

- I. 0,2928 Grm. Substanz 0,4030 Grm. Kohlensäure, 0,1065 Grm. Wasser.
- II. 0,3144 Grm. Substanz 0,4330 Grm. Kohlensäure, 0,1150 Grm. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung nach dem Verfahren von Dumas gaben :

- III. 0,4955 Grm. Substanz 61 CC. feuchten Stickstoff bei 13°,5 Therm. und 737,4 MM. Barometer.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

*) Die Bildung von Stickoxydgas liefs sich bei diesen Verbrennungen trotz Anwendung von Kupferdrehspännen nicht ganz verhindern.

| | I. | II. | III. |
|-------------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 37,54 | 37,56 | „ |
| Wasserstoff | 4,04 | 4,06 | „ |
| Stickstoff | „ | „ | 14,37. |

Diese Zahlen führen zu der Formel : $C_{18} H_{11} N_3 O_{16}$, deren procentische Zusammensetzung ich mit dem Mittel der Analysen zusammenstelle :

| | Aeq. | Theorie | | Mittel der Versuche |
|-------------|------|---------|--------|---------------------|
| Kohlenstoff | 18 | 108 | 37,37 | 37,55 |
| Wasserstoff | 11 | 11 | 3,81 | 4,05 |
| Stickstoff | 3 | 42 | 14,53 | 14,37 |
| Sauerstoff | 16 | 128 | 44,29 | 44,03 |
| | | 289 | 100,00 | 100,00. |

Vergleicht man diese Formel mit der von Hinterberger für das Tyrosin gefundenen $C_{18} H_{11} NO_6$, so bemerkt man, daß die Elemente von 2 Aeq. wasserfreier Salpetersäure eingetreten sind :



Eine derartige Zersetzungsweise durch Salpetersäure würde ganz isolirt dastehen. Die Formel $C_{18} H_{11} N_3 O_{16}$ läßt sich indessen in der Art zerlegen, daß sie das salpetersaure Salz einer Nitroverbindung des Tyrosins darstellt; es ist nämlich $C_{18} H_{11} N_3 O_{16} = C_{18} \frac{H_{10}}{NO_4} \{ NO_6 + NO_6 H$. Diese Ansicht von der Zusammensetzung dieses Körpers, welchen ich hiernach *salpetersaures Nitrotyrosin* nenne, wird in der That durch die Versuche bestätigt : Löst man denselben in Wasser auf, wirft einen Krystall von Eisenvitriol hinein und setzt Schwefelsäure zu, so erhält man die Reaction der Salpetersäure. Das Salpetersäurehydrat läßt sich ferner durch Schwefelsäure austreiben und die hierauf beim Abdampfen erhaltenen Krystalle enthalten an der Stelle desselben Schwefelsäure. Eine weitere Bestäti-

gung erhält diese Ansicht durch folgende Analysen der Silberverbindung :

Nitrotyrosin – Silberoxyd. Löst man das salpetersaure Nitrotyrosin in verdünntem Ammoniak auf und setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, so entsteht in der Kälte ein gelber amorpher Niederschlag, der beim Kochen eine hochrothe oder bei Ueberschuß von Ammoniak schmutzigbraune Färbung annimmt. Der Niederschlag ist sowohl in Ammoniak, als in Salpetersäure löslich. Beim Erhitzen verpufft er schwach. Die rein gelbe Silberverbindung wurde über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen :

- I. 0,4255 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4435 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.
- II. 0,5332 Grm. gaben 0,5490 Grm. Kohlensäure und 0,1140 Grm. Wasser.
- III. 0,643 Grm. hinterließen beim vorsichtigen Erhitzen 0,268 Grm. Silber.

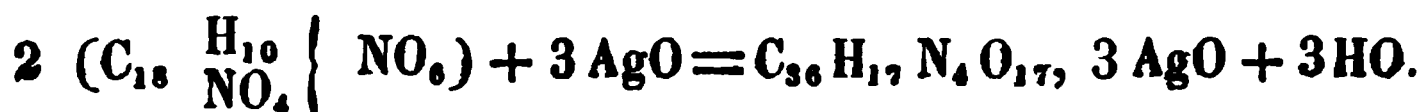
Diese Analysen stimmen bei Berücksichtigung der Formel des salpetersauren Nitrotyrosins nur mit der Formel : $C_{36} H_{17} N_4 O_{17} + 3 AgO$ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

| | Aeq. | berechnet | | gefunden | | |
|-------------|------|-----------|---------|----------|-------|-------|
| | | | | I. | II. | III. |
| Kohlenstoff | 36 | 216 | 27,94 | 28,42 | 28,08 | „ |
| Wasserstoff | 17 | 17 | 2,20 | 2,32 | 2,37 | „ |
| Stickstoff | 4 | 56 | 7,25 | „ | „ | „ |
| Sauerstoff | 20 | 160 | 20,69 | „ | „ | „ |
| Silber | 3 | 324 | 41,92 | „ | „ | 41,56 |
| | | 773 | 100,00. | | | |

Die Entstehung dieser Silberverbindung scheint in folgender Weise vor sich zu gehen : Beim Auflösen von salpetersaurem Nitrotyrosin in Ammoniak bildet sich salpetersaures

Ammoniak und Nitrotyrosin-Ammoniak; auf Zusatz von Silberlösung verbindet sich das Nitrotyrosin mit Silberoxyd, unter Abscheidung einer äquivalenten Menge von Wasser; in Formeln dargestellt :

Von $C_{18} \frac{H_{10}}{NO_4} \left\{ NO_6 + NO_6 H \right.$ wird $NO_6 H$ durch Ammoniak abgeschieden;



Hierbei ist nur auffallend, daß 2 Aeq. Nitrotyrosin sich mit 3 Aeq. Silberoxyd vereinigen.

Zersetzt man das Nitrotyrosinsilberoxyd durch Salzsäure, so erhält man gelbe, nadelförmige Krystalle von salzsaurem Nitrotyrosin.

Die 3 Aeq. Stickstoff in dem salpetersauren Nitrotyrosin sind daher in drei verschiedenen Formen darin enthalten; das eine Aequivalent ist dasjenige des Tyrosins, das zweite in der Form von NO_4 , das dritte als Salpetersäure; letzteres läßt sich abscheiden, oder durch Salzsäure oder Schwefelsäure ersetzen.

Aus dem salpetersauren Nitrotyrosin lassen sich noch andere Verbindungen darstellen, welche ich wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht habe. Die wässerige Lösung desselben giebt nach Zusatz von Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd orangefarbene Flocken, mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünlich-gelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen grünlich-weißen, mit Quecksilberchlorid einen hellgelben Niederschlag.

In Barytwasser löst sich das salpetersaure Nitrotyrosin unter rothbrauner Färbung auf; durch Kohlensäure läßt sich nicht aller Baryt aus der Lösung abscheiden. Beim Kochen mit kohlensaurem Baryt erhält man eine gelbgefärbte Lösung, welche beim Abdampfen zweierlei Krystalle hinterläßt. Durch Zusatz von Alkohol entsteht ein rothgefärbter Niederschlag.

Zur Darstellung des *Nitrotyrosins* wendet man am einfachsten die Silberverbindung an, welche man in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem Silber befreit. Unter diesen Umständen liefs sich eine Zersetzung der Nitroverbindung durch Schwefelwasserstoff nicht bemerken; die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Abdampfen hellgelbe Krystalle, welche unter dem Mikroskop als sternförmig gruppirte Nadeln erschienen. Sie gaben mit Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Reaction auf Salpetersäure verpufften aber noch beim Erhitzen mit wenig Kali. Mangel an Substanz hinderte ihre Analyse.

Trotz der Unvollständigkeit der vorhergehenden Untersuchung ergibt sich aus ihr, dafs das Nitrotyrosin Verbindungen mit Säuren und mit Basen eingeht, vermuthlich auch mit Salzen; die Verbindungen mit Säuren bestehen, ähnlich wie die Salze der organischen Basen, aus dem Säurehydrat plus Nitrotyrosin. In den Verbindungen mit Basen scheiden diese eine äquivalente Menge von Wasser ab. Diese Verbindungsverhältnisse sind den bei dem Glycocoll und Leucin beobachteten vollkommen entsprechend.

Es ist eine durch zahlreiche Versuche erwiesene Thatsache, dafs der allgemeine Character einer Substanz sich nicht ändert, wenn in derselben eine gewisse Menge von Wasserstoff durch eine äquivalente Menge von Untersalpetersäure vertreten wird. Die Basen behalten basische Eigenschaften, ein indifferenter Körper erhält dadurch nicht die Eigenschaften einer Säure; die Säuren behalten ihre Basicität *). In einer anderen Beziehung findet jedoch gewöhnlich eine Aenderung statt: die basischen Eigenschaften eines Körpers nehmen mit dem Eintritt von NO_4 ab, und die Nitrosäure treibt die Säure, aus welcher sie entstanden ist, aus ihren Verbindungen.

*) Vergl. diese Annalen Bd. LXVIII, S. 47.

Bei dem Nitrotyrosin finden wir, im Vergleich mit dem Tyrosin, sowohl die Fähigkeit sich mit Basen zu vereinigen, als auch die Verwandtschaft zu Säuren entschiedener ausgesprochen; übrigens können wir aus dem Verhalten des Nitrotyrosins auf dasjenige des Tyrosins schliessen, und auch bei diesem dieselben Verbindungsverhältnisse voraussetzen, obgleich diese Verbindungen bis jetzt noch nicht in fester Form dargestellt wurden. Es erscheint hiernach die Vermuthung nicht unwahrscheinlich, dass das Tyrosin, ähnlich wie Glycocoll und Leucin, einen in verschiedenen Thiersubstanzen vorkommenden Paarling darstellt.

Ueber das Aequivalent des Kupfers und einige Salze desselben;

von Dr. *Otto Bernhard Kühn*,
ord. Professor der theoretischen Chemie in Leipzig.

Das Streben, die bestimmten Verhältnisse, welche bei den chemischen Verbindungen thatsächlich sich herausgestellt haben, durch Annahme untheilbarer, sehr kleiner Portionen der Stoffe zu erklären, hat auf zahlreiche Abwege geführt, und zu Speculationen Veranlassung gegeben, welche bisweilen als mächtige Hebel zur Förderung der chemischen Wissenschaft gerühmt worden sind. Dieses Streben war bei Einzelnen so lebhaft, man könnte sagen krankhaft aufgeregt, dass jede vernünftige, mit Gründen unterstützte Einrede für ein Zeichen des tiefen Standes wissenschaftlicher Bildung oder gar ungeheurer Anmaassung und vorwitzigen Zudrängens zu vermeintlich höhern Kreisen der Gesellschaft angesehen ward. In neueren Zeiten sind

mehre Versuche namentlich von französischen Chemikern gemacht worden, die fragliche Sache wenigstens stellenweis ganz ins Reine zu bringen. Es sey erlaubt einen Versuch dieser Art kurz zu besprechen.

H. Persoz hat eine Abhandlung über das Aequivalent des Kupfers bekannt gemacht, welche aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* in diese Annalen (LXX, 321 ff.) übergetragen worden ist. H. Persoz sucht die geistreiche Idee Pélignot's von der Zusammensetzung des Uranssesquioxys ($\text{U}_2\text{O}_3 + \text{O}$) auf das Kupferoxyd anzuwenden, so daß dieses als ein Oxyd des Semioxys vorgestellt wird *). Die Gründe zu dieser Vorstellung sollen in der verschiedenen Dichtigkeit der beiden Oxyde des Kupfers liegen, und weiter in der Fällung eines Oxysulphids aus einem Oxydsalze durch Kaliummonosulphid, in dem Verhalten des Kupferoxyds in organischen Verbindungen, in der Art und Weise, wie Kupfermonoxyd durch Ammoniakgas reducirt wird und endlich in den Verhältnissen, welche das Monoxyd gegen einige Säuren beobachtet.

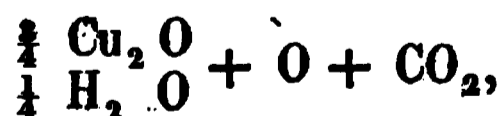
Den dritten und vierten Grund lasse ich ganz unbeachtet, und gewiß wird man zugestehen, daß, wofern es mir gelingt, die übrigen drei als unzulänglich zu erweisen, jene zwei die allgemeine Annahme der neuen Theorie schwerlich herbeiführen möchten.

*) Es scheint dieß eine Erweiterung einer frühern Idee des Herrn Persoz, welche er in seiner *Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire* vorgetragen und zu vertheidigen versucht hat. Hier nämlich (Chap. IV, p. 55 ff.) wird der Satz ausgesprochen: zwei Körper können unter einer bestimmten und unveränderlichen Bedingung nur in einem einzigen Verhältnisse chemisch sich verbinden, und diesem gemäß nimmt H. Persoz weiter an, daß alle übrigen Verbindungen zwischen jenen zwei Körpern, die etwa noch existiren, jene einzige unmittelbare Verbindung enthalten müßten. Es liegt mir für jetzt zu weit, die Unhaltbarkeit dieser Ansicht hier nachzuweisen; ich will mich nur mit dem citirten Aufsätze beschäftigen.

Die Beobachtung des H. Pelouze, daß aus der Auflösung eines Kupferoxydsalzes Kaliummonosulphidlösung ein Oxysulphid mit der Formel $\text{Cu}_2 \text{SO}$ fälle, scheint mir die reichen Erfahrungen H. Rose's über das Verhalten des Schwefelbariums zum Wasser zu bestätigen. Nach letzterem ließe sich fast mit Gewißheit voraussetzen, daß das Monosulphid des Kaliums in der wässerigen Auflösung alsbald in Kali und Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium umgewandelt werde. Hieraus würde dann folgen, daß, wenn eine solche Auflösung zu einer Kupfersalzlösung gebracht würde, leicht Kupferoxyd neben Kupfersulphid entstehen müßte, und es wäre nur auffallend, daß der mit dem Kaliumsulphid verbundene Schwefelwasserstoff nicht auf das Kupferoxyd wirkte. Hinsichtlich des vermeintlichen Monosulphids des Kaliums theile ich vor der Hand nur ein paar Beobachtungen mit, deren Vervollständigung meine bisher sehr beschränkte Zeit und noch mehr meine sehr beschränkten materiellen Mittel verhindert haben. Versucht man das Kaliummonosulphid so darzustellen, daß man ein Gemenge von Kaliumsulphat mit 4 Mgg. Kohle so lange und stark glüht, bis ruhiger Fluß eingetreten ist, so löst sich die dunkelzinnoberrothe Masse fast niemals farblos in ausgekochtem Wasser auf, möchte also entweder bisweilen bei dieser Darstellung ein höheres Sulphid enthalten können, oder das ursprüngliche Monosulphid muß sich beim Auflösen verändern. Die auch in völlig angefüllten, gut verstopften Flaschen dargestellte Lösung hat in der Regel eine verhältnißmäßig dunkle gelbe Farbe und enthält immer eine nicht unbeträchtliche Menge von Kieselsäure, was nicht zu verwundern ist, da das Schmelzen des oben angegebenen Gemenges immer nur in Thongefäßen vorzunehmen, und um alles Sulphat zur Zerlegung zu bringen ziemlich lange fortzusetzen ist. Die Reduction des schwefelsauren Kali's in Wasserstoffgas geht ebenfalls erst in hohen Temperaturen vor sich, und die angewandten Glasröhren werden ebenfalls sehr

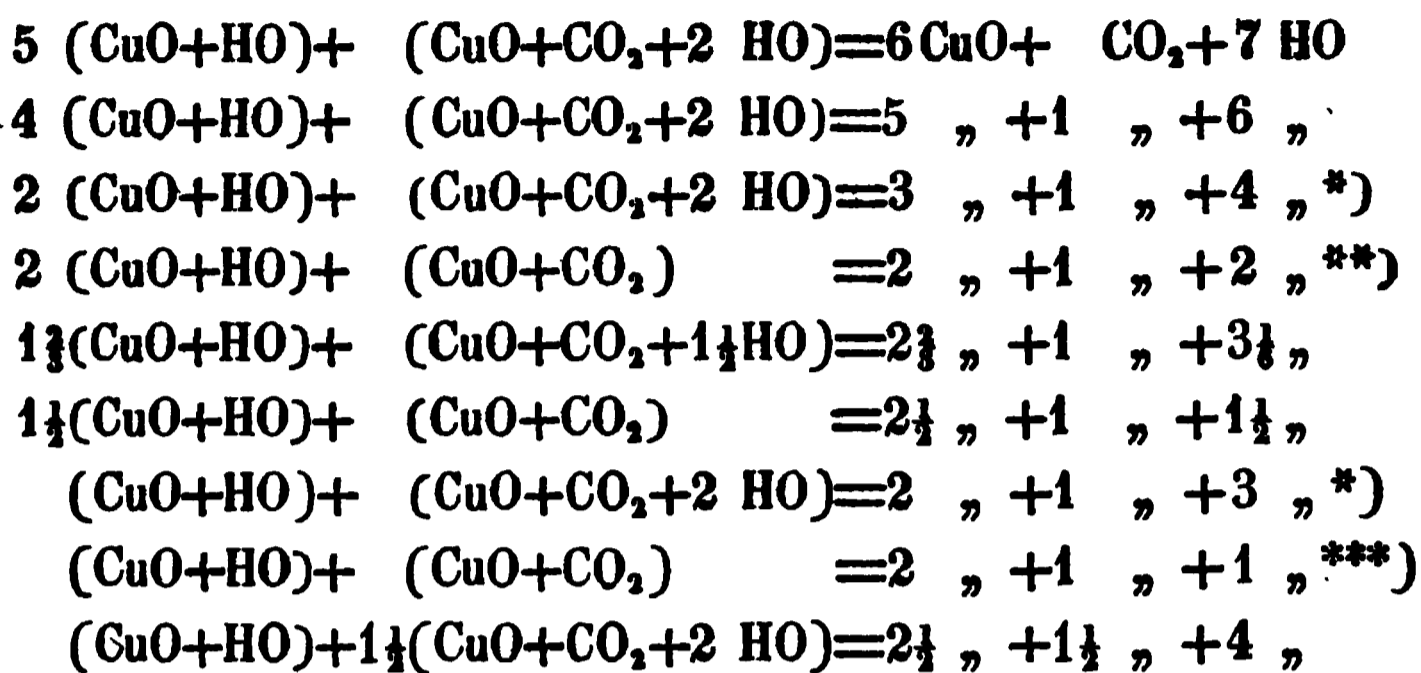
beträchtlich angegriffen; also muß man auch hier auf Kiesel-säure gefaßt seyn. Reines Kaliummonosulphid aus Aetz- oder kohlensaurem Kali durch Anwendung von Schwefelwasserstoff auf trockenem oder nassem Wege darzustellen, habe ich selbst bis jetzt nicht versucht; indess giebt L. Gmelin an, daß das auf nassem Wege zu erhaltende Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium leicht an der Luft in Kalümpentasulphid und Kali sich verwandele. Man sieht hieraus leicht ein, daß allenfalls zu erklären sey, wie unter den angegebenen Umständen jenes Oxy-sulphid von Kupfer entstehen könne, ohne deshalb zu einer vor der Hand noch etwas gewagten Theorie seine Zuflucht zu nehmen.

Was nun den Grund anbelangt, den H. Persoz für seine Ansicht von der Zusammensetzung einiger Salze hernimmt, so steht derselbe auf nichts weniger als festem Boden. H. Persoz berücksichtigt bei seinen Beobachtungen bloß ein einziges kohlensaures Salz und paßt diesem seine sehr gebrechliche Hypothese an. Wenn nun auch der Niederschlag, der bei Einwirkung von heißem Wasser auf ein Gemenge von gleichen Mgg. einfach kohlensauren Natrons und schwefelsauren Kupfers erscheint, die Zusammensetzung des Malachits hat, nämlich $2 \text{ CuO} + \text{CO}_2 + \text{HO}$, aber oft noch mit mehr Wasser verbunden ist, und jene Formel geduldig in $\text{Cu}_2 \text{O} + \text{O} + \text{CO}_2 + \text{HO}$ sich umsetzen läßt, so ist eine solche Umsetzung nicht in der Formel der Kupferlasur vorzunehmen; denn $3 \text{ CuO} + 2 \text{ CO}_2 + \text{HO}$ paßt durchaus nicht zu jener Theorie; man müßte denn die abentheuerliche Formel belieben :

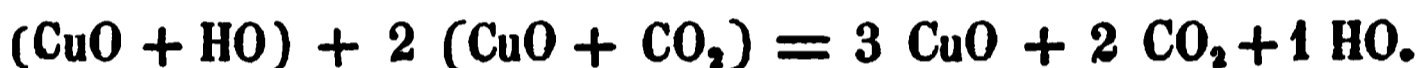


die stark sich zu den Laurent'schen hinneigt. Allein es giebt noch mehrere Körper, aus jenen drei Bestandtheilen bestehend, welche man künstlich erhalten kann durch Einwirkung von kohlensaurem Natron auf ein Kupferoxydsalz unter verschiedenen

Umständen, je nachdem nämlich das erstere Salz oder das letztere überwiegt, und bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur gearbeitet wird. So habe ich folgende Reihe gefunden :



woran sich noch die Kupferlasur anschließt :



Endlich hat sich mir noch das Doppelsalz :



in kleinen, für mich undeutlichen Krystallen von schöner, fast vitriolblauer Farbe dargeboten; dieselben waren aus einer Auflösung des Kupferniederschlags durch kohlensaures Natron in überschüssigem Alkali bei längerem Stehenbleiben an der Luft entstanden. Wie man für die Mehrzahl dieser Körper die Theorie von Persoz anwenden soll, ist nicht zu übersehen.

Reicht nun die Ansicht des H. Persoz nur für das Pünktchen, für welches der Urheber dieselbe einführt, aber durchaus nicht für alle Carbonate aus, so ist sie nicht viel mehr für andere Salzgeschlechter anwendbar. H. Persoz macht schon selbst darauf aufmerksam, daß die Sulphate sich gar nicht mehr so einfach vorstellen lassen, wie nach der bisherigen ungesuchten und ungekünstelten Theorie, indem statt $\text{CuO} + \text{SO}_3$ geschrieben werden müßte : $(\text{Cu}_2 \text{O}) + \text{O} + 2 \text{SO}_3$. Gewährte es gewiß viel Bequemlichkeit, wenn man die Schwefelsäure

*) lufttrocken. **) bei 60° getrocknet. ***) hinreichend getr.

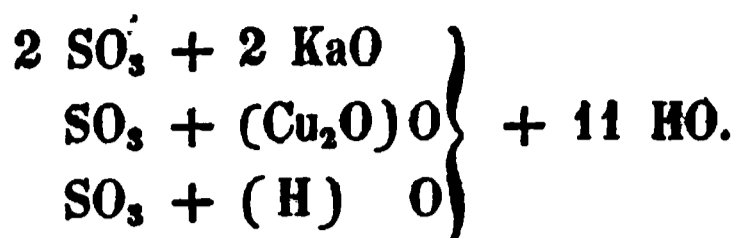
als zweibasische Säure setzte, also ihre Formel verdoppelte ($\text{S}_2 \text{O}_6$), welche Ansicht von mir mehrfach, auch beiläufig in meinem System der anorganischen Chemie angedeutet worden ist, so müßten für das neutrale Salz 2 Mgg. Basis aufgeführt werden, also $2 (\text{Cu}_2 \text{O}) \text{O} + \text{S}_2 \text{O}_6$ und der gemeine Kupfervitriol mit der Formel $(\text{Cu}_2 \text{O}) \text{O} + \text{S}_2 \text{O}_6$ wäre ein Glied einer andern Kategorie als die Sulphate von Kali, Natron, Magnesia und den Monoxyden von Zink, Eisen, Nickel, Kobalt u. s. w. Jenes Salz aber, das Glied der Hauptreihe der Sulphate nach Persoz' Meinung, mit der Formel $2 (\text{Cu}_2 \text{O}) \text{O} + \text{S}_2 \text{O}_6$, kommt zwar vor, ist aber bis jetzt für sich allein nicht darzustellen gewesen, sondern hat sich nur in einer einzigen Verbindung, nämlich mit Kalisulphat, antreffen lassen; und auch diese Verbindung ist für jetzt eher eine zufällige zu nennen, da die Umstände zu particular sind, unter welchen sie sich bildet, und ihr Bestehen zu vorübergehend ist.

H. Persoz führt als Formel des Kupfervitriols auf :



oder als Doppelsalz : $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_3 + (\text{Cu}_2 \text{O}) + \text{O} \\ \text{SO}_3 + (\text{H}) + \text{O} \end{array} \right\} + \text{Aq.}$

Der Grund, welcher das Aufführen des Wassers in obigem Ausdruck erheischt, ist zwar nicht angegeben, scheint aber wohl in der Angabe Graham's zu liegen, dafs das letzte Mgg. Wasser vom Kupfersulphat bei 221° und selbst in höheren Temperaturen erst sich trennen lasse, und dient hier vielleicht auch zur Milderung der allzugroßen Widersprüche mit den bisherigen Annahmen und mit den Formeln anderer Sulphate : warum würde sonst nicht noch des völlig entwässerten Kupfervitriols gedacht? Und nun die wirklichen Doppelsalze, was für complicirte Formeln machen sie nothwendig! z. B. $(\text{KO} + \text{SO}_3) + (\text{CuO} + \text{SO}_3) + 6 \text{HO}$ müßte geschrieben werden :



Jene Vorstellung soll aber nach Persoz die merkwürdige Einwirkung des Monosulphats von Kali auf den Kupfervitriol erklären. Hier aber ist vorerst Einiges in den Thatsachen zu berichtigen. Das Kalisulphat wirkt auch im Doppelsalze mit dem Kupfersulphat auf dieses zersetzend ein, wenn die gesättigte Auflösung des Doppelsalzes zum Kochen gebracht wird. Die Zersetzung geht schrittweis vorwärts und aus $2 (\text{KaO SO}_3 + \text{CuO SO}_3)$ entsteht zunächst $\text{KaO SO}_3 + 2 \text{ CuO SO}_3$, offenbar neben $\text{KaO } 2 \text{ SO}_3$. Der Theil $2 \text{ CuO} + \text{SO}_3$ ist aber sehr wenig beständig, und bei fortgesetztem Kochen, ja selbst bei Behandlung mit kaltem Wasser wird $4 \text{ CuO} + \text{SO}_3$ daraus; letzteres bleibt anfangs auch noch mit $\text{KaO} + \text{SO}_3$ in Verbindung, und kann nur langsam daraus isolirt werden. Am beständigsten ist $\text{KaO SO}_3 + 3 (4 \text{ CuO} + \text{SO}_3)$, und diese Verbindung ist wahrscheinlich oft, wenn nicht immer für drittelschwefelsaures Salz ($3 \text{ CuO} + \text{SO}_3$) genommen worden *). Reines drittelschwefelsaures Kupferoxyd ist mir niemals vorgekommen, und ich habe daher Ursache an der Existenz eines solchen Salzes zu zweifeln. Auch hat Berzelius, welcher zuerst das Bestehen dieses Salzes behauptete, und der Formel Eingang in alle Bücher durch seine Auctorität verschaffte, schon im XI. Jahresberichte die Richtigkeit seiner früheren Angabe verneint. Jene Reaction auf das Kupfermonosulphat äufsert nur schwefelsaures Kali, durchaus nicht weder das gleiche Ammoniak- noch Natronsalz. Die Reaction des Kalisalzes ist aber auch auf andere Sulphate zu beobachten. Am allerdeutlichsten tritt sie beim Eisensesquisulphat hervor, und hier ist sie viel beträchtlicher, als beim Kupfersalze;

*) Archiv der Pharm. Bd. C, S. 288 ff.

aber auf das Eisensalz wirken auch die Sulphate von Ammoniak und Natron *).

Diese merkwürdige Eigenschaft des schwefelsauren Kali's sucht nun Persoz mit Hülfe seiner Vorstellung von der Zusammensetzung des Kupferoxyds zu erklären. Aber der Knoten liegt offenbar nicht blofs in der Kupferverbindung, sondern auch im schwefelsauren Kali, in der zusammentreffenden Leichtigkeit, womit sich einerseits doppelschwefelsaures Kali, andererseits basisch schwefelsaures Kupferoxyd bildet, und um diese Leichtigkeit zu erklären, mufs man auf die Theorie der Salze im Allgemeinen zurückkommen, und besonders auf die Frage, ob die sauren und basischen Salze die resp. neutralen Salze enthalten, also diese die überschüssige Säure oder Basis, sey es in reinem oder gewässertem Zustande, anziehen, oder ob die Basen und die Säuren unmittelbar auch in andern Verhältnissen, als in denen der neutralen Salze, sich anziehen können. Weder für die eine, noch für die andere Ansicht sind durchgreifende Gründe oder gar Beweise vorzubringen. Aber noch viel weniger hat man triftigen Grund zur Annahme, dafs in der Art und Weise der Vereinigung der Elemente zu einem Ganzen, oder der *mutmasslichen* Anordnung der kleinsten Theilchen, eine Ursache verborgen liege, warum die chemischen Anzie-

*) Es scheint, als wenn H. Persoz meinte, Kupfervitriol, wenn er mit Eisenvitriol zusammenkrystallisirt, behalte in den entstehenden Krystallindividuen, die bekanntermassen die Form des einen oder des andern einfachen Salzes haben können, in der Form des Eisenvitriols die nämliche Menge von Hydratoidwasser wie im reinen Zustande. Das wäre nicht richtig. Es ist eben merkwürdig, dafs, wenn die Krystalle die Form des Eisenvitriols haben, auch für den Kupfervitriol 7 Mgg. Hydratoidwasser herauskommen, wie, wenn Krystalle in Form des Kupfervitriols aus der gemengten Masse anschiefsen, für den Eisenvitriol blofs 5 Mgg. Wasser bleiben, welche Mengen Wasser die resp. einfachen Salze nicht aufzunehmen vermögen.

hungen des Körpers gerade so sich äußern, wie wir es eben beobachten. In unserm speciellen Falle soll es möglich seyn einzusehen, daß das Kupferoxyd wegen seiner nach H. Persoz complicirten Zusammensetzung fähig sey, die Schwefelsäure abzustossen und an das einfach schwefelsaure Kali abzugeben? Der Anziehungskraft des Kalisalzes zu einem zweiten Aequivalent Schwefelsäure scheint H. Persoz gar keine, oder nicht die gehörige Rechnung zu tragen.

Die Zusammensetzung des chromsauren Kupferoxyds hat H. Persoz zu $3 \text{ CuO} + \text{Cr O}_3$ angegeben. Andere haben 2 und 4 Mgg. Kupferoxyd gefunden; was die richtige Angabe sey, müssen weitere Untersuchungen lehren. Aber das Ergebniss mag seyn, was es will, es wird ebensowenig, wie das über das Sulphat erlangte, Licht auf die Zusammensetzung des Kupferoxyds werfen können.

Ich komme nun auf den ersten Grund, den H. Persoz für seine Meinung über die Zusammensetzung des Kupferoxyds anführt und welcher in der verschiedenen Dichtigkeit der beiden Kupferoxyde liegen soll. Man findet hier neue Bestimmungen der Dichtigkeiten, und zwar für das Oxydul 5,300, 5,342, 5,375 angegeben, aber nicht erwähnt, in welchem Zustande das zur Untersuchung benutzte Semioxyd war: für das krySTALLisirte fanden Royer und Dumas, sowie Karsten 5,75, Herapath gar 6,1, welche bedeutende Abweichung von den Zahlen des H. Persoz doch wohl eine Ursache haben muß. Ebenso fand H. Persoz für das Kupferoxyd die Werthe 6,130, 6,225, 6,4, Herapath aber 6,401, Karsten 6,430. Nehmen wir als Dichtigkeiten des Kupferoxyduls und Oxyds die Werthe 5,75 und 6,40 an, so berechnen sich nach der bekannten procentischen Zusammensetzung beider Körper in diesen Gewichtsmengen gleicher Umfangstheile fast genau die gleichen Gewichtsmengen Kupfer, nämlich 5,11 und 5,12, und nimmt man die ungefähre Dichtigkeit des Kupfers zu 8,92 an, so würde jene

Gewichtsmenge Kupfer fast 0,6 (0,573) des Raumes einnehmen, welchen 8,92 metallisches Kupfer, 5,75 Semioxyd und 6,40 Monoxyd erfüllen, der übrige Raum (0,427) würde also im Semioxyd von 0,64, im Monoxyd von 1,28 Gewicht Sauerstoff erfüllt gedacht werden müssen, oder, wenn wir im Umfange des Kupfers eine Verschiedenheit nicht annehmen, zu welcher Hypothese wir weder gezwungen, noch veranlaßt sind, würde das nämliche Gewicht Sauerstoff im Monoxyde den halben Raum einnehmen, wie im Semioxyde. Geht man von der Idee aus, im Oxyde sey Oxydul enthalten, so betrüge dasselbe 5,76 (in 6,40), welches Gewicht genau dasselbe Volum besitzt, wie das Monoxyd selbst; es müßte also, wenn der Sauerstoff zum Oxydul hinzutritt, dieser auf Nichts sich verdichten, um im nämlichen Raume bestehen zu können, und da dieß unmöglich ist, für eine Verdichtung des Semioxyds auch kein Beweis vorliegt, so müßte man bei unveränderter Masse des Kupfers zugeben, der im Oxydul enthaltene Sauerstoff ziehe sich zusammen, um dem noch zutretenden Sauerstoff Platz zu verschaffen. Hieraus geht also hervor, daß im Monoxyde Semioxyd gewiß nicht anzunehmen ist.

Herr Persoz denkt sich jedoch die Sache anders. Er stellt zuerst eine Hypothese auf, um für die Dichtigkeit des Sauerstoffs im festen Zustande einen Werth zu erhalten und nimmt mit origineller Willkührlichkeit an, das Sauerstoffgas verdichte sich in gleichem Verhältnisse wie Wassergas oder Dampf. Unter dieser völlig unbegründeten Voraussetzung wird dann die Dichtigkeit des *festen* Sauerstoffs $= 1,791$ gesetzt. Diese GröÙe modificirt sich jedoch ein klein wenig, wenn man als spec. Gewichte des Wasserdampfes nach Gay-Lussac 0,6235, und des Sauerstoffgases nach Regnault 1,1056 in die Rechnung einführt; die für den condensirten Sauerstoff nach H. Persoz berechnete Zahl wäre dann 1,773. Aber hier müßte der Sauerstoff *flüssig* angenommen werden; denn die Condensation des

Wasserdampfes ist ja von H. Persoz auch nur zu *flüssigem* Wasser angenommen worden. H. Persoz will aber die Dichtigkeit des *festen* Sauerstoffs berechnen, also muß auch die Dichtigkeit des *festen* Wassers zu Grunde gelegt werden; diese ist nach Royer und Dumas 0,950, nach Osann gar 0,9268 und hierauf stiege die Dichtigkeit des hypothetisch festen Sauerstoffs auf 1,86 oder 1,91. Nach H. Persoz sollen nun zur Bildung des Kupfersemioxyds beide Elemente ohne Condensation zusammentreten, also $8,92 + 1,79 = 10,71 = 2 \times 5,355$; der Werth 5,355 ist aber, wie man sieht, wirklich im ungefähren Mittel das spec. Gewicht des Kupferoxyduls, wie es H. Persoz bestimmt. Das Oxyd entsteht nach H. Persoz aus 2 Vol. Kupferoxydul und 1 Vol. Sauerstoff, welche auf 2 Vol. sich condensiren; denn $2 \times 5,355 + 1,79 = 12,50 = 2 \times 6,25$. Diese Uebereinstimmung mit gefundenen Zahlen ist wirklich blendend, überraschend, beruht aber auf einem kleinen Irrthum. Denn 8,92 Kupfer verbindet sich zu Semioxyd nicht mit 1,79 Sauerstoff (oder wenn man die richtigen Zahlen anwendet, gar mit 1,86 bis 1,91), sondern nur mit 1,115, und 10,71 Kupfersemioxyd nehmen zur Bildung von Monoxyd auch wieder nicht 1,79 Sauerstoff, sondern 1,19 auf. Also ist die ursprüngliche, auf eine rein willkührliche Hypothese begründete Berechnung der Dichtigkeit des Sauerstoffs in festem Zustande *völlig falsch* und sämtliche darauf gebauten Schlüsse fallen demnach ohne Rettung zusammen, wenn man auch gar nicht darnach fragt, ob bei der von H. Persoz angenommenen Verdichtung der vermeintlichen Bestandtheile des Kupfermonoxyds sich auch das Kupfersemioxyd verdichten solle, wie stark diese Verdichtung sey und vor Allem, wie sie überhaupt bewiesen werden könne.

Ueber zwei neue Reihen flüchtiger organischer Basen;

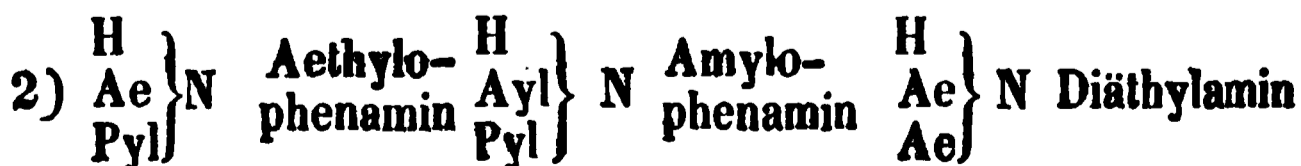
von Dr. A. W. Hofmann.

(Aus einem Briefe an Professor Liebig).

Bei einer weiteren Ausdehnung meiner Studien über die Einwirkung organischer Chloride und Bromide auf das Anilin, als deren erstes Ergebniss die Darstellung der Doppelbase Melanilin bereits vor längerer Zeit mitgetheilt wurde, bin ich zur Kenntniss von zwei neuen Gruppen flüchtiger Alkaloïde gelangt, deren Bildung mir einiges Licht über die Natur dieser Verbindungen im Allgemeinen zu verbreiten scheint.

Ich habe nämlich gefunden, dass das Anilin und die Basen, welche ihm analog sind, unter dem Einflusse der Bromide des Methyls, Aethyls und Amyls *ein* oder *zwei* Aeq. Wasserstoff verlieren, welche durch die entsprechenden Alkoholradikale vertreten werden. Das Ammoniak verliert unter denselben Bedingungen *ein*, *zwei* oder *drei* Aeq. Wasserstoff, welche ebenfalls durch eine correspondirende Anzahl von Radikal-Aequivalenten ersetzt werden.

Man gelangt auf diese Weise zu einer beinahe unabsehbaren Reihe sehr scharf characterisirter flüchtiger Alkaloïde. Ich habe bis jetzt folgende Gruppen untersucht :





Die erste dieser Reihen enthält bereits bekannte Körper, nämlich Anilin, und die merkwürdige, von Herrn Wurtz zu Anfang dieses Jahres entdeckte Base. Es sind dieß Amidbasen. Die zweite und dritte Reihe, welche man als Imidbasen und Stickstoffbasen bezeichnen könnte, sind neue.

Die Theorie der flüchtigen Basen nimmt hiernach eine sehr einfache Form an.

Eine detaillirte Beschreibung dieser Körper, von denen besonders das Diäthylamin und das Triäthylamin meine Aufmerksamkeit in Anspruch nahmen, habe ich der Royal Society of London mitgetheilt.

Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen;

von *V. Regnault* und *J. Reiset*.

Die Respiration der Thiere wurde von vielen und ausgezeichneten Physiologen und Chemikern untersucht. Die einen beschäftigten sich einzig und allein mit den chemischen Veränderungen, welche die Luft durch den Aufenthalt der Thiere in ihr erleidet; die anderen haben sich vorzugsweise mit der Untersuchung der Organe und Flüssigkeiten des thierischen Organismus abgegeben, durch welche diese Aenderung bewirkt wird und welche die hauptsächlichsten Functionen der Respiration ausüben. Unsere sehr beschränkten Kenntnisse in der Physiologie erlaubten uns nicht, diesen zweiten Theil der Frage zu berühren; wir haben uns mit dem ersten begnügt.

Die Veränderungen, welche der Aufenthalt der Thiere in der atmosphärischen Luft bewirkt, hängen nicht nur von der Respiration durch die Lunge ab, sondern auch noch von den Gasen, welche durch die Haut und den Darmkanal entweichen. In der vorliegenden Arbeit haben wir zuerst diese verschiedenen Wirkungen nicht getrennt untersucht; wir haben, mit einem Worte, die ganze Veränderung bestimmt, wir haben die Erscheinung untersucht, welche die neueren Physiologen mit dem Worte *Perspiration* bezeichnen. Wir haben hierauf den Theil der ganzen Erscheinung, welcher der Perspiration durch die Haut und durch den Darmkanal zukommt, zu bestimmen gesucht.

Unsere Arbeit würde ein bei weitem größeres Interesse darbieten, wenn wir uns gleichzeitig mit der Respiration und der Ernährung der Thiere hätten beschäftigen können, d. h. wenn die Erscheinungen der Respiration an Thieren hätten untersucht werden können, deren Nahrung durch die chemische Analyse genau bestimmt war, und wenn die Menge und chemische Natur der Excrete mit derselben Genauigkeit festgesetzt worden wäre. Von diesem Gesichtspuncte ausgehend, haben wir unsere Untersuchung in Gemeinschaft mit unserem Freunde, Hrn. Millon, begonnen, welcher sich besonders mit der Ernährung der bei unseren Versuchen benutzten Thiere beschäftigen sollte; leider haben verschiedene Geschäfte und die Abreise des Hrn. Millon von Paris sich der Ausführung unseres Vorhabens widersetzt. Hr. Millon wird seinerseits die Versuche, welche er über die Ernährung angestellt hat, veröffentlichen.

Boyle, Hales, Cigna, Black und Priestley haben zuerst beobachtet, daß die Respiration einen deutlichen Einfluß auf die atmosphärische Luft ausübt, daß ihr Volum hierbei verringert wird, daß ihre Natur sich ändert und daß nach ziemlich kurzer Zeit die zu dieser Thätigkeit nothwendige Flüssigkeit das Vermögen verliert, das Leben der Thiere zu unterhalten.

Lavoisier (*Mémoires de l'Académie des Sciences, années 1777, 1789 und 1790*) theilte 1785 mit, daß sehr wahrscheinlich die Respiration sich nicht nur mit einer Verbrennung des Kohlenstoffs begnüge, sondern daß sie außerdem die Verbrennung eines Theils des in dem Blute enthaltenen Wasserstoffs bewirke. Dieser berühmte Chemiker beschäftigte sich wiederholt mit dem Studium dieser wichtigen Erscheinung, bald allein, bald in Gemeinschaft mit Laplace und Séguin. Er wies nach, daß der Stickstoff bei der Respiration sich nicht merklich verändere, daß die Erzeugung von Kohlensäure und die Absorption von Sauerstoff bei demselben Individuum sich nicht gleichblieben; sie waren größer während der Verdauung und nahmen in dem Zustande der Bewegung zu. Nach Lavoisier wird der thierische Organismus von drei Hauptthätigkeiten regiert: der Respiration, welche Wasserstoff und Kohlenstoff verzehrt und Wärme liefert, der Transpiration, welche zu- oder abnimmt, je nachdem es nöthig ist, mehr oder weniger Wärme wegzunehmen, endlich der Verdauung, welche dem Blut das wieder zuführt, was es durch die Respiration und Transpiration verloren hat. Die neueren Untersuchungen haben diese tiefen Ansichten des ausgezeichneten Gelehrten bestätigt.

Allen und Pepys veröffentlichten 1808 (*Philos. trans. 1808*) eine wichtige Arbeit über die Respiration des Menschen durch die Lunge. Ihr Apparat bestand aus zwei kleinen Quecksilbergasometern, in welche die gasförmigen Producte der Respiration geleitet wurden, und einem dritten Wassergasometer von weit größerer Ausdehnung, welcher die zur Respiration nöthige Luft lieferte. Die dem Versuch sich unterwerfende Person brachte den Mund mittelst eines Mundstücks in Verbindung mit einer Röhrenleitung, während die Nase durch eine Klemme geschlossen wurde. Hähne, welche die Person erreichen konnte, erlaubten ihr während des Einathmens reine Luft aus dem Wassergasometer zu schöpfen und bei dem Ausathmen die

verdorbene Luft in eines oder das andere der Quecksilbergasometer zu leiten. Die Hauptschlüsse, welche Allen und Pepys aus ihrer Untersuchung zogen, sind folgende :

Die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure ist dem Volum nach der Menge des verzehrten Sauerstoffs gleich. Man hat demnach keine Ursache, eine Bildung von Wasser anzunehmen. Nur unter für die Respiration ungünstigen Umständen, bemerkte man eine merkliche Sauerstoffabsorption.

In einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff bildet der Mensch mehr Kohlensäure als in der atmosphärischen Luft. Die Respiration scheint weder Wasserstoff, noch ein anderes Gas zu entwickeln.

Edwards führt in seinem Werke : *De l'influence des agents physiques sur la vie* eine große Anzahl von Versuchen über die Respiration bei verschiedenen Thierklassen an. Da die von ihm angewandten sehr einfachen Apparate nur einen geringen Rauminhalt hatten, war er genöthigt kleine Thiere zu wählen und aus der Klasse der Säugethiere sehr junge Individuen, z. B. Wasserschweine und Hunde von ein oder zwei Tagen. Edwards zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse :

Das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem ganzen absorbirten Sauerstoff schwankt zwischen $\frac{1}{2}$ und 1.

In gewissen Fällen erlitt der Stickstoff der Luft keine merkliche Veränderung und man kann annehmen, daß keine deutliche Ausathmung von Stickstoff stattfand, da die Differenzen den Versuchsfehlern zugeschrieben werden können. Bei einer großen Anzahl anderer, im Frühjahr und im Sommer angestellter Versuche zeigte indessen die zur Respiration verwendet gewesene Luft einen solchen Ueberschuß an Stickstoff, daß man eine Ausathmung dieses Gases nicht läugnen kann. Dieser Ueberschuß übersteigt weit das Volumen der Lungen; er bildet einen beträchtlichen Theil von dem ganzen Volum des Thiers

und er steigt zuweilen auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ von dem Volum des verzehrten Sauerstoffs. Die während des Winters an kleinen Vögeln angestellten Versuche gaben ein direct entgegengesetztes Resultat : der Verlust an Stickstoff war eben so auffallend als der Ueberschufs in den, während des Sommers angestellten Versuchen. Bei den jungen Säugethieren, wie bei den kleinen Wasserschweinen, wurde niemals, weder im Sommer noch im Winter, eine Absorption von Stickstoff beobachtet.

Edwards glaubt nach diesen Resultaten, dafs ein in atmosphärischer Luft athmendes Thier gleichzeitig Stickstoff absorbirt und entbindet. Aus dem Verhältnifs, in welchem dieses stattfindet, können drei verschiedene Resultate hervorgehen, je nach der Constitution der Individuen und den Umständen, in welchen sie sich befinden. Wenn die Ausathmung die Absorption überwiegt, so zeigt der Versuch nur eine Ausathmung an; herrscht die Absorption vor, so ist der Unterschied beider die gefundene Absorption; finden beide Functionen in gleichem Maafse statt, so sieht man weder die Wirkung der einen, noch die der anderen und der ausgeathmete Stickstoff ist dem eingeathmeten gleich.

Edwards macht sich von der Erscheinung der Respiration folgende Vorstellung : Der Sauerstoff, welcher bei der Respiration in atmosphärischer Luft verschwindet, wird vollständig absorbirt; er wird ganz oder zum Theil in den Strom der Circulation mitgenommen. Er wird durch eine mehr oder weniger nahe kommende Menge von ausgeathmeter Kohlensäure ersetzt, welche entweder ganz oder zum Theil von der in der Blutmasse enthaltenen herrührt. Ausserdem absorbirt das atmosphärische Luft einathmende Thier Stickstoffgas; dieser Stickstoff wird ganz oder theilweise in die Masse des Blutes aufgenommen. Der absorbirte Stickstoff wird durch eine mehr oder weniger äquivalente Menge von ausgeathmeten Stickstoff ersetzt, welcher ganz oder zum Theil aus dem Blute stammt.

Nach dieser Ansicht ist die Respiration nicht mehr ein rein chemischer Proceß, keine einfache Verbrennung in der Lunge, worin der Sauerstoff der eingeathmeten Luft sich mit Kohlenstoff aus dem Blute zu Kohlensäure verbindet, welche sogleich austritt, sondern vielmehr eine aus verschiedenen Theilen zusammengesetzte Function: einerseits die Absorption und Ausathmung, Eigenschaften aller lebendigen Wesen, andererseits die Mitwirkung der beiden Hauptbestandtheile der Atmosphäre, des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

Lavoisier und Laplace hatten durch directe Versuche zu beweisen gesucht, daß die von einem Meerschweinchen in einer gegebenen Zeit entwickelte Wärmemenge, ganz oder fast ganz von der Verbrennung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs bei der Respiration herrühre. Da diese Versuche nicht hinreichend entscheidend waren, so veranlaßte die Academie eine neue Untersuchung derselben Frage, indem sie dafür einen Preis aussetzte. Dulong und Despretz beschäftigten sich gleichzeitig mit derselben und erhielten nahezu gleiche Resultate. Wir erwähnen hier nur derjenigen, welche auf die Veränderung der atmosphärischen Luft durch die Respiration der Thiere Bezug haben.

Nach Despretz (*Annales de Chim. et de Phys.* 2me sér. T. XXVII) verschwindet außer dem zur Bildung von Kohlensäure verwendetem Sauerstoff, noch ein anderer, und zuweilen im Verhältniß zum ersteren sehr großer Theil dieses Gases. Im Allgemeinen ist dieser bei jungen Thieren größer als bei Erwachsenen. Das Verhältniß zwischen der Menge des auf diese Weise verschwundenen Sauerstoffs zu der ganzen Menge des verzehrten Sauerstoffs schwankte in seinen Versuchen zwischen 0,22 bis 0,38. Bei der Respiration der fleisch- oder pflanzenfressenden Säugethiere, sowie bei der Respiration der Vögel findet eine Ausathmung von Stickstoff statt, dessen Menge bei den Fleischfressern kleiner ist als bei den Pflanzenfressern.

Das Verhältniß zwischen dem Volum des ausgeathmeten Stickstoffs und dem ganzen Volum des verzehrten Sauerstoffs schwankte in den Versuchen Despretz's zwischen 0,10 bis 0,33.

Nach Dulong (*Annales de Chim. et de Phys.* 3me sér. T. I) ist gleichfalls das Volum des verzehrten Sauerstoffs größer als das der Kohlensäure; es wird demnach ein Theil des absorbirten Sauerstoffs zu etwas anderem als zur Bildung von Kohlensäure verwendet. Der Ueberschuss des Volums des absorbirten Sauerstoffs über das der Kohlensäure, beträgt im Mittel $\frac{1}{6}$ der letzteren und erhebt sich für Kaninchen, Wasserschweine und Tauben niemals auf $\frac{1}{3}$. Für Hunde, Katzen und Falken sinkt dieselbe Zahl niemals unter $\frac{1}{4}$. Dieselbe ist immer nahe $\frac{1}{3}$ und manchmal $\frac{1}{2}$. Die verschiedenen Zeitpunkte der Verdauung scheinen keinen constanten Einfluss auf diese Unterschiede zu haben; die Absorption ist indessen in jugendlichem Alter größer als in höherem Alter.

Beim Vergleichen des Volums der ausgeathmeten Luft mit dem Volum der eingeathmeten, bemerkte Dulong in gewissen Fällen eine Verminderung, welche genau der durch die Analyse gefundenen Abnahme des Sauerstoffs gleich kam; in anderen Fällen, und die Zahl derselben war die größere, war die Verringerung des Volums kleiner als sie bei unverändertem Stickstoffgehalt gewesen wäre; endlich war in einer kleinen Zahl von Fällen das Volum der ausgeathmeten Luft größer wie das der eingeathmeten. Dieser letztere Fall wurde nur bei Pflanzenfressern beobachtet. Da die Volumzunahme des Stickstoffs sehr häufig die derartigen Beobachtungen zukommenden Fehler übertraf, schloß Dulong, daß bei dem Acte der Respiration sich Stickstoff entwickelt, dessen Volum bei den Fleischfressern immer geringer ist, als das des absorbirten Sauerstoffs, bei den Pflanzenfressern aber zuweilen, obgleich selten, größer ist. In den von Dulong angeführten Versuchen, schwankte das Volum

des entwickelten Stickstoffs im Vergleich zu dem ganzen Volum des verzehrten Sauerstoffs von 0,00 bis 0,28, in einem einzigen Versuch wurde eine Absorption von Stickstoff beobachtet, welche 0,06 von dem Volum des verzehrten Sauerstoffs betrug.

Die wesentliche Verschiedenheit zwischen den von Dulong und den von Despretz erhaltenen Resultaten, in Beziehung auf den uns angehenden Punkt besteht darin, daß in den ersteren eine im Allgemeinen viel geringere Entwicklung von Stickstoff beobachtet wurde. Es läßt sich aber durch einen einfachen Schluß nachweisen, daß diese enorme Stickstoffentwicklung bei der Perspiration der Thiere unmöglich stattfinden kann. In der That würde die, in 24 Stunden von einem Thier ausgeathmete Stickstoffmenge, nicht nur die Menge des in den Nahrungsmitteln während dieser Zeit verzehrten Stickstoffs bei weitem übersteigen, sondern sie wäre, wie Liebig nachgewiesen hat, so groß, daß, selbst bei Vernachlässigung der in den Excrementen entfernten sehr beträchtlichen Stickstoffmenge, ein Thier in einigen Tagen mehr Stickstoff entwickeln würde, als es in seinem ganzen Körper enthält. Wenn nun aber die Menge des ausgeathmeten Stickstoffs ungenau in diesen Versuchen gefunden wurde, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem ganzen verzehrten Sauerstoff gleichfalls nicht genau ist; denn die Mengen der Gase, welche die durch die Respiration veränderte Luft bilden, wurden in derselben Analyse bestimmt.

Valentin und Brunner, sowie Erlach (Valentins Physiologie, zweite Auflage, Band I) haben kürzlich zahlreiche Versuche, sowohl über die Respiration durch die Lunge des Menschen, als auch über die Perspiration von Thieren veröffentlicht. Diese Versuche mögen schätzbare Beiträge zu dem physiologischen Studium der Respiration liefern, aber sie enthalten keine bestimmte Lösung der verschiedenen Fragen,

welche zu behandeln wir uns vorgenommen haben; die Ursache hiervon liegt darin, daß bei der von den Verfassern befolgten Methode, man weder genau das ursprüngliche Volum der reinen Luft, noch das Volum der durch die Respiration verdorbenen Luft kennt.

Valentin und Brunner haben indessen auf ihre Versuche eine neue Theorie der Respiration gegründet, welche sie in letzter Instanz auf eine *Diffusionserscheinung* zurückführen. Wir wollen eine Idee davon zu geben versuchen; dieselbe wird wahrscheinlich unvollständig seyn, denn wir müssen zugeben, daß wir sie nicht gut verstanden haben.

Wenn zwei Gase, welche keine chemische Verwandtschaft zu einander haben, durch eine poröse Wand getrennt, gleichem Drucke ausgesetzt sind, so findet eine Diffusion beider Gase, jedes zu dem anderen statt, bis die ausgewechselten Volume in umgekehrtem Verhältniß der Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeit stehen. Dieses Gesetz wurde hauptsächlich durch die sehr genauen Versuche von Graham ermittelt.

Ist nun die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei 0° und unter einem Druck von 0,760 M.,

gleich 1,00000 dessen Quadratwurzel 1,00000 ist

| | | | | | |
|----------------------------|---------|---|---|--------|---|
| so ist die des Sauerstoffs | 1,10563 | „ | „ | 1,0515 | „ |
| die der Kohlensäure | 1,52910 | „ | „ | 1,2366 | „ |
| die des Stickstoffs | 0,97137 | „ | „ | 0,9856 | „ |

Wenn demnach Sauerstoff und Stickstoff unter gleichem Druck, sich mittelst Diffusion durch eine poröse Wand vermischen, so muß für 1 Vol. Stickstoff, welches eintritt, $\frac{0,9856}{1,0515}$

= 0,9373 Sauerstoff austreten. Sind die durch die Membrane getrennten Gase Sauerstoff und Kohlensäure, so muß $\frac{1,0515}{1,2366}$

= 0,8503 Kohlensäure für 1 Vol. Sauerstoff austreten.

Valentin und Brunner nehmen an, daß bei der Respiration der Thiere eine ähnliche Diffusionserscheinung stattfindet. Das Blut, welches zu den Lungen, nachdem es den Kreislauf vollendet hat, zurückkehrt, enthält eine große Menge von Kohlensäure aufgelöst, und es würde nun, durch die Membranen der Lunge hindurch, zwischen diesem Gas und der in der Brusthöhle enthaltenen atmosphärischen Luft eine dem erwähnten Gesetze unterworfenene Diffusion eintreten. Das Blut würde durch die Membrane einen Theil seiner Kohlensäure verlieren und dafür eine entsprechende Menge von Sauerstoff aufnehmen : auf 1 Volum absorbirten Sauerstoffgases würden 0,85 Volum Kohlensäure ausgeathmet werden. Was den Stickstoff der Atmosphäre betrifft, so würde er bei dieser Erscheinung wegen seiner Unlöslichkeit in Blut ohne Einfluß seyn.

Wir begreifen nicht, wie die Erscheinung der Respiration, so betrachtet, der Diffusion zweier Gase gleichgesetzt werden kann, welche unter gleichem Druck mittelst einer Membrane getrennt sind. Wir geben gerne zu, daß die Kräfte, welche das Vermischen zweier Gase in letzterem Falle bewirken, bei den Respirationerscheinungen mitwirken, aber die Bedingungen scheinen uns ganz verschieden zu seyn. Die Gase befinden sich nicht beide im elastischen Zustande; das eine derselben, die Kohlensäure, ist in einer Flüssigkeit gelöst, durch deren Wirkung die Diffusionserscheinung beträchtlich verändert werden muß. Das zweite Gas, welches sich auf der anderen Seite der durchdringlichen Wand befindet, ist nicht reiner Sauerstoff; es ist ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, in welchem der Sauerstoff allein nur $\frac{1}{4}$ seiner ganzen Spannkraft besitzt. Das Graham'sche Gesetz würde nun, selbst wenn es sich bei der vorliegenden Erscheinung anwenden liefse, wenigstens verlangen, daß der Sauerstoff rein sey und daß er für sich allein einen Druck ausübte, der dem Druck der Kohlensäure auf die andere Seite der Wand gleich sey.

Wie dem nun auch sey, da Valentin und Brunner selbst aussagen, dafs die Erklärung, welche sie von der Respirationserscheinung geben, nicht aus theoretischen Speculationen hergeleitet sey, sondern dafs sie dieselbe als den genauen Ausdruck der Thatsachen betrachten, so ist es leicht, dieselbe einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. Diese Theorie verlangt in der That, dafs ein constantes Verhältnifs zwischen der entwickelten Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff bestehe, und dafs dieses gleich 0,85 sey.

Zur vollständigen Mittheilung der, über die chemischen Veränderungen der atmosphärischen Luft bei der Respiration der Thiere veröffentlichten Arbeiten, bleibt uns noch übrig, der kürzlich von Marchand ausgeführten Versuche zu erwähnen, obgleich die Abhandlung dieses Chemikers (*Journal für pract. Chem.* XLIV, S. 1) lange Zeit nach der Vollendung unserer eigenen Versuche erschienen ist. Marchand hat sich die Entscheidung der Frage, ob bei der Respiration Stickstoff entbunden oder absorbirt werde, vorgenommen. Er bemerkte, dafs bei allen seinen Versuchen Stickstoff entwickelt werde, dafs aber die Menge desselben stets äufserst gering sey. In 10 derartigen Versuchen mit Meerschweinchen, war die Menge des auf 100 Volum Kohlensäure entbundenen Stickstoffs : 0,65; 0,89; 1,11; 0,69; 0,88; 1,38; 0,88; 1,03; 0,91; 0,98, im Mittel 0,94. Drei Versuche mit einer Taube, gaben an ausgeathmetem Stickstoff 1,05; 0,78; 0,74, im Mittel 0,85.

Wir haben im Vorhergehenden nicht von den Versuchen gesprochen, einige Fragen der Respiration, namentlich die Entwicklung oder Absorption des Stickstoffs, auf indirectem Weg zu lösen.

Boussingault unterwarf während mehrerer Tage eine Kuh und ein Pferd einer bestimmten Fütterung, deren Menge und chemische Zusammensetzung er genau kannte; er sammelte, wog und analysirte mit der grössten Sorgfalt alle festen und

flüssigen Excrete. Er beobachtete hierbei, daß eine beträchtliche Menge des Stickstoffs der Nahrung sich in den Excreten nicht wieder vorfand und daß dieser durch die Perspiration entfernt worden seyn mußte, da die Thiere nur gerade unterhalten worden und nicht merklich an Gewicht zugenommen hatten. Ein mit einer Turteltaube angestellter Versuch gab ihm ein ähnliches Resultat. Der ausgeathmete Stickstoff machte in allen Fällen nur einen sehr kleinen Bruchtheil von dem Volum der entbundenen Kohlensäure aus.

Endlich hat in der jüngsten Zeit Barral (*Annales de Chim. et de Phys.* 3me sér. T. XXV, p. 129) dieselbe Versuchsweise auf den Menschen angewandt; er beobachtete gleichfalls eine Entwicklung von Stickstoff, welche etwa $\frac{1}{10}$ von dem Volum der erzeugten Kohlensäure betrug.

Aus der mitgetheilten geschichtlichen Darstellung ersieht man, daß die Experimentatoren, weit davon entfernt, in den Hauptpunkten der Respirationserscheinungen übereinzustimmen, häufig selbst zu einander widersprechenden Schlüssen gelangt sind. Wir halten uns nicht dabei auf, das von ihnen befolgte Verfahren auseinander zu setzen, obgleich es häufig leicht wäre, Fehlerquellen darin anzuzeigen, welche die Ursache der Verschiedenheit in den Resultaten erklären; wir begnügen uns damit, eine allgemeine Bemerkung mitzutheilen, welche sich auf die Mehrzahl der Methoden anwenden läßt.

In den bis jetzt über die Perspiration angestellten Versuchen brachte man die Thiere in einen begränzten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raum und bestimmte die Veränderung, welche die Luft durch einen mehr oder weniger langen Aufenthalt des Thiers erlitt. In anderen Fällen befand sich das Thier in einem engeren Raum, der mit zwei Gasometern in Verbindung stand. Der eine der beiden Gasometer enthielt die normale Luft, welche man langsam durch den Raum, in welchem das Thier sich befand, streichen ließ, und man sammelte die

verdorbene Luft in dem zweiten Gasometer auf. Es ist in beiden Versuchsarten wesentlich, daß die Luft keine beträchtliche Veränderung erleide, weil sonst die Respiration des Thieres in einer von der atmosphärischen Luft zu verschiedenen Luftart stattfinden würde; wenn aber die zur Unterhaltung der Respiration dienende Luft nur kleine Veränderungen erleidet, so ist es klar, daß dieselben sich nur sehr schwierig genau bestimmen lassen und daß das Resultat durch die Fehler der Analyse zu stark beeinflusst wird.

Unsere Versuche wurden nach einer gänzlich verschiedenen Methode ausgeführt. Wir haben uns die Bedingung aufgestellt, die Thiere sehr lange Zeit, häufig mehrere Tage lang, in einem begränzten Raum verweilen zu lassen, unter solchen Umständen jedoch, daß diese Luft durch den Apparat selbst, stets auf die normale Zusammensetzung zurückgeführt werde. So verzehrte die Respiration einerseits eine beträchtliche Menge von Sauerstoff und entband eine große Quantität Kohlensäure; andererseits würde eine Entwicklung oder eine Absorption von Stickstoff sich durch bemerkliche Schwankungen in der Zusammensetzung eines begränzten Luftvolums bemerklich machen, wenn der Aufenthalt des Thieres längere Zeit dauert.

Wir werden nun unsere Apparate der Reihe nach beschreiben :

Unser Apparat besteht wesentlich aus 3 Theilen :

- 1) dem Raum, in welchem das Thier eingeschlossen ist;
- 2) dem Condensator der bei der Respiration gebildeten Kohlensäure ;
- 3) dem Apparat, welcher fortwährend den absorbirten Sauerstoff ersetzt.

1) Der Raum, in welchem das Thier sich befindet, besteht aus einer tubulirten Glasglocke A (Tafel I, Fig. 1), von etwa 45 Liter Inhalt, deren untere Oeffnung auf eine gusseiserne Scheibe DD', welche zwei Furchen enthält, eingekittet ist. Diese

Scheibe, von welcher die Figur 2 einen Durchschnitt darstellt, besitzt einen centralen Ausschnitt, welcher groß genug ist, um durch ihn das Thier einbringen zu können, und welcher mittelst eines Deckels, durch Bolzen und dazwischen gebrachten Mennigkitt geschlossen werden kann. Das Thier ruht auf einer dünnen, kleinen Platte, welche aus einem, von einer großen Anzahl von Löchern durchbohrten, Eisenblech *mm* besteht, das mit kleinen hölzernen Leisten bedeckt ist, damit das Thier nicht in unmittelbarer Berührung mit dem Eisen sey, wodurch es auf eine nachtheilige Weise erkältet werden könnte. Da diese Platte einen um etwas kleineren Durchmesser als die Oeffnung besitzt, so kann man sie nach Einbringung des Thiers leicht einführen; man befestigt sie hierauf mit Hülfe von drei Klinken *s*, *s'*, *s''*.

Der Deckel, die Eisenplatte des Bodens und der innere Theil der gusseisernen Scheibe sind mit Mennige angestrichen, damit keine Sauerstoffabsorption durch das Metall stattfinden könne.

Die Glocke A ist mit einem Glascylinder BB' DD', von 0,50 Meter Durchmesser, umgeben, welcher in die zweite Furche der gusseisernen Scheibe eingekittet ist. Derselbe ist mit Wasser angefüllt, welches man auf constanter Temperatur erhalten kann. Der ganze Apparat ruht auf einem hölzernen Gestell.

Die obere Oeffnung der Glocke ist in Metall gefasst, durch welches mehrere kleine Tubulaturen gehen.

Durch den ersten Tubulus ist die Glocke mit einem Quecksilbermanometer *abc* verbunden, welches zu jeder Zeit die Spannung des inneren Gases anzeigt. Durch die beiden Tubulaturen *i*, *i'* communicirt die Glocke mit dem Condensator der Kohlensäure.

Der vierte Tubulus dient endlich zur Einführung des zur Respiration nöthigen Sauerstoffs.

2) Der Apparat, in welchem die Kohlensäure condensirt wird, besteht aus 2 Gefäßen C, C', welche doppelt tubulirt sind und 3 Liter fassen; sie sind durch ihre unteren Tubulaturen mittelst eines langen Kautschukrohrs q, q'', q' in Verbindung gesetzt, welches auswendig mit Leinwand überzogen ist und einen inneren Durchmesser von etwa 20 Millimeter besitzt. Die oberen Tubulaturen sind in Metall m, m' gefasst und communiciren durch lange Kautschukröhren mit den zwei Tubulaturen $ik, i'k'$, der Glocke. Diese Röhren sowohl als die lange Röhre q, q'', q' sind aus dem besonderen Fabrikate, welches man im Handel vulkanisirtes Kautschuk nennt, verfertigt, das bekanntlich durch grofse Dehnbarkeit sich auszeichnet.

Man bringt in die Gefäße C, C' etwa 3 Liter einer Auflösung von kaustischem Kali, deren Zusammensetzung und Gewicht man genau kennt.

Diese beiden Pipetten C, C' sind an beweglichen Haltern befestigt, welche aus den eisernen Rahmen $p o s t, p' o' s' t'$ bestehen, die ihrerseits durch den Balancier $\alpha \beta \alpha' \beta'$ in Bewegung gesetzt, durch die vertikalen Stangen $uv, zw, u'o' z'w'$ geführt werden.

Der Balancier erhält seine oscillirende Bewegung durch die Bläuelstange $\gamma \delta \lambda$ einer kleinen, durch ein Gewicht von 200 Kilogrammen getriebenen Maschine, welche einmal aufgezogen 18 Stunden lang fortgeht. Die Bewegung der Maschine wird durch Flügel regulirt, wodurch die zur Absorption der Kohlensäure wirksamste Geschwindigkeit erzielt werden kann.

Die Pipetten C, C' erhalten so eine vertikale Bewegung, deren Wirkung sich leicht einsehen läfst. Nehmen wir an, die Pipette C' sey an dem tiefsten Punct ihres Weges angelangt, und folglich die Pipette C an ihrem höchsten Punct. Die Pipette C' wird alsdann gänzlich durch die Kalilösung angefüllt, während die Pipette C mit Luft erfüllt ist, welche durch die Verbindungsröhre $iklm$ frei mit dem Inneren der Glocke communicirt. Tritt

nun die umgekehrte Bewegung ein, so wird die Pipette C auf den tiefsten Punct gebracht, die Pipette C' auf den höchsten. Das Kali wird von C' nach C fließen und die C füllende kohlensäurefreie Luft in die Glocke zurückdrängen, während ein anderer Theil der Luft aus der Glocke sich in die Pipette C' begeben und daselbst von Kohlensäure befreit werden wird. Damit das Kali die Kohlensäure leichter absorbire, sind beide Pipetten mit an beiden Enden offenen Röhren angefüllt; die Wände dieser Röhren bleiben mit Kali befeuchtet, wenn dieses aus der Pipette ausfließt und bieten daher eine große, absorbirende Oberfläche dar.

Die Pipette C' entnimmt die Luft von dem oberen Ende der Glocke, die andere C im Gegentheil durch die Röhre jj' weiter unten her, so daß durch das Spiel des Apparates nicht nur die Kohlensäure, in dem Maasse, als sie bei der Respiration sich bildet, entfernt wird, sondern zugleich wird hierdurch eine fortwährende Bewegung hervorgebracht, wodurch die Luft in allen Theilen des Raumes A eine gleichförmigere Zusammensetzung erhält.

3) Der zur fortwährenden Hinzuführung des zur Respiration nöthigen Sauerstoffs dienende Apparat besteht aus drei großen Glasgefäßen N, N', N'', welche zweifach tubulirte Kugeln darstellen. Die oberen Tubulaturen tragen metallene Fassungen mit zwei kleinen, mit Hähnen r'' und r''' versehenen Tubulaturen, deren eine mit der Glocke A communiciren kann und deren andere zur Einführung des Sauerstoffs dient. Die unteren Tubulaturen sind in zweiarmige Kupferstücke eingekittet. Der eine dieser Arme ist vertikal und mit einem Hahn R' versehen; er dient dazu, die Flüssigkeit des Ballons ausfließen zu lassen, wenn man denselben mit Sauerstoff füllen will. Der zweite Arm R' ζ ist horizontal; er endigt in einen vertikalen Tubulus, in welchen ein langes Glasrohr ξσζ eingekittet ist. Diese Röhre dient zur Einführung der Flüssigkeit, durch welche das Gas des Ballons ausgetrieben wird.

Die Glasgefäße N, N', N'', welche wir künftig Sauerstoffpipetten nennen werden, communiciren nicht direct mit der Glocke A; eine kleine, zur Hälfte mit Kalilauge angefüllte Waschflasche M befindet sich dazwischen. An den durch diese Flüssigkeit gehenden Blasen läßt sich der Gang der Respiration beurtheilen; häufig kann man sich sogar desselben zur Zählung der Pulsschläge bedienen.

Die Sauerstoffpipetten sind vorläufig mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung angefüllt, welche, wovon wir uns versichert haben, nur ein sehr geringes Lösungsvermögen, sowohl für Sauerstoff, als auch für atmosphärische Luft besitzt. Um sie mit Sauerstoff zu füllen, bringt man den Apparat, woraus dieses Gas sich entwickelt, mit der Tubulatur r''' der Pipette in Verbindung; in dem Maße, als das Gas in den Ballon eindringt, läßt man die Chlorcalciumlösung durch den Hahn R' abfließen. Man füllt die Pipette unter einem etwas den der Atmosphäre übersteigenden Druck; man läßt hierauf das Gas sich mit der Temperatur der umgebenden Luft in's Gleichgewicht setzen und bringt die Flüssigkeit in Berührung mit einer an der unteren Tubulatur der Pipette angebrachten Marke ω' , nachdem man vorher etwas Gas austreten liefs, um dasselbe von gleicher Elasticität mit der Atmosphäre zu erhalten. Man bemerkt sich die Temperatur des Thermometers T', dessen Kugel die Wand der Pipette berührt und die Höhe H des Barometers.

Jede Pipette hat eine zweite Marke ω an der oberen Tubulatur; die zwischen beiden Strichen ω und ω' enthaltene Capacität wurde durch mehrere Messungen genau bestimmt.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Theilen chlorsaurem Kali und Braunstein in einer Glasretorte dargestellt; das Gas ging durch zwei Waschflaschen mit concentrirter Kalilauge und hierauf durch zwei lange Uförmige Röhren, worin mit derselben Lösung befeuchteter Bimsstein sich befand. Bevor das Gas in den Pipetten aufgefangen wurde, liefs

man etwa 10 Liter davon entweichen, um die atmosphärische Luft aus dem Apparat zu vertreiben. Außerdem wurde durch wiederholte sorgfältige Analysen nachgewiesen, daß der so dargestellte Sauerstoff keine Spur fremder Gase enthielt.

Neben der großen Glocke befand sich ein manometrischer Apparat $a'b'c'd'$,, welchen man, mit Hülfe der seitlichen Röhre $r'hg$, durch den Tubulus i mit der Glocke in Verbindung setzen konnte. Die Hähne r' , r'' erlaubten die Verbindung herzustellen oder abzuschließen. Mit Hülfe dieses Manometers kann man in jedem Zeitpunkt des Versuchs ein bestimmtes Luftvolum aus der Glocke entnehmen, um es der Analyse zu unterwerfen.

Nach dieser summarischen Beschreibung unseres Apparates begreift sich leicht die Art, wie wir verfahren.

Die drei Pipetten sind vorläufig mit Sauerstoff unter dem atmosphärischen Druck H und bei der Temperatur ϑ gefüllt. Stellt V den Inhalt der einen dieser Pipetten zwischen den Marken ω und ω' in Cubikcentimetern dar, so ist das Gewicht des Sauerstoffs, welches dieselbe während des Versuchs der Glocke zuführte, gleich :

$$V \cdot 0,0014298 \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \vartheta} \cdot \frac{H - f}{760} \text{ Grm.},$$

worin f die Spannung des von der Chlorcalciumlösung gelieferten Wasserdampfs ausdrückt. Eine Reihe directer Versuche hat uns gezeigt, daß innerhalb der Temperaturgrenzen unserer Versuche diese Spannung f gleich 0,47mal der Spannkraft des reinen Wassers von gleicher Temperatur ist.

Man gießt gleichfalls in die Pipetten C , C' die Kalilauge und bestimmt ihr Gewicht genau, indem man die Pipetten selbst wiegt, nachdem man sie losgekittet und vom Apparat getrennt hat. Da man durch vorhergehende Versuche genau die Zusammensetzung dieser Kalilauge kennt, so kann man leicht die Menge der Kohlensäure berechnen, welche die Kalilösung zu Anfang des Versuchs enthält.

Die Bleiröhre $r''\mu$ ist in μ an die Röhre $\mu\mu'$ der Waschflasche M gekittet. Diese Flasche ist vorher mit reinem Sauerstoff gefüllt, aber ihre Röhre vv' communicirt noch nicht mit der Tubulatur r der Glocke.

Man bringt hierauf das Thier in die Glocke, deren Wände vorher befeuchtet wurden, und wenn man dieß beabsichtigt, zugleich das Wasser und das Futter, welches zur Nahrung dienen soll. Man setzt den unteren Deckel an seine Stelle, ohne mit ihm hermetisch zu schliessen. Durch eine kräftige, mit der Tubulatur r verbundene Luftpumpe bringt man in der Glocke einen starken Luftzug hervor, damit die innere Luft durch die Respiration vor Beginn des Versuchs nicht verdorben werde. Während dieser Zeit erhöht man die Temperatur des Wassers in dem Cylinder um einige Grade über die Temperatur der umgebenden Luft, damit es leichter sey, sie während des Versuchs fast constant zu erhalten, indem die durch das Thier entwickelte Wärme den Verlust nach Aussen aufhebt. Man kann außerdem, wenn man es für dienlich hält, diese Temperatur vollkommen constant erhalten.

Wenn alle diese Vorrichtungen getroffen sind, so zieht man die Schrauben des unteren Deckels an, um die Glocke hermetisch zu verschliessen, läßt den Hahn r, nachdem die Luftpumpe weggenommen wurde, einige Minuten lang offen und schließt ihn hierauf, nachdem man den Barometerstand und die Temperatur des Wassers im Cylinder, welches fortwährend in Bewegung erhalten wurde, sich bemerkt hat, endlich setzt man den Kaliapparat in Bewegung, kittet die Röhre $r''\mu$ der einen der Pipetten an die Röhre $\mu\mu'$ der Waschflasche und öffnet von Neuem den Hahn r der Glocke.

Nehmen wir der Einfachheit wegen an, daß die Respiration des Thieres einzig und allein in einer Absorption von Sauerstoff und einer Entwicklung von Kohlensäure bestehe, so ist es klar, daß in dem Maasse, als der Sauerstoff der Glocke durch

das Thier absorbiert, sowie die gebildete Kohlensäure von dem Kali der Pipetten weggenommen wird, die Spannung des inneren Gases abnehmen wird, und wenn die Glocke frei mit der, mit Sauerstoff gefüllten Pipette N communicirt, so wird das absorbirte Gas, sogleich durch eine äquivalente Menge Sauerstoffgas ersetzt werden, vorausgesetzt, daß man durch die Röhre $\xi \zeta$ in diese Pipette die Menge von Chlorcalcium constant gießt, welche die Elasticität des inneren Gases, gleich derjenigen der Atmosphäre erhält.

Dieses allmähliche Zufügen von Chlorcalcium geschieht sogleich und ohne daß man sich darum zu bekümmern braucht, mittelst folgender Vorrichtung. Man kittet auf die Röhre $\xi \zeta$ der Sauerstoffpipette eine Bleiröhre $y \xi$, welche mit dem oberen Behälter P Q P' Q' in Verbindung steht, worin eine concentrirte Chlorcalciumlösung sich befindet; das Niveau x x' dieser Lösung wird mittelst der Kolben O, O', O'', welche dieselbe Lösung enthalten, auf eine aus der Figur leicht zu ersehende Weise sehr nahezu constant erhalten.

In dem Maasse als das Gas in der Sauerstoffpipette abnimmt, sinkt die Flüssigkeitssäule in der Röhre $\xi \zeta$; die Elasticität der Luft in dieser Röhre nimmt ab und die Chlorcalciumlösung fließt folglich aus dem Behälter P Q P' Q' in die Pipette N. Indessen bleibt die Elasticität des Gases in der Glocke, während der ganzen Zeit der Sauerstoffzufuhr, nicht constant; sie nimmt in dem Maasse ab, als die Pipette sich anfüllt, wenn die Chlorcalciumlösung in dem Momente, in welchem die Bleiröhre $y \xi$ in die Tubulatur ξ eingekittet wurde, in der Pipette und dem seitlichen Rohr im Niveau stand. Indessen war ein absolutes Gleichbleiben des Drucks bei unseren Versuchen nicht nothwendig, weil wir die Schwankungen im Barometer nicht hindern konnten; indem wir ferner die Bleiröhre in die Tubulatur ξ nicht eher einkitteten bis in der Pipette ein bestimmter Niveauunterschied stattfand, der durch vorläufiges

Probiren ein- für allemal festgesetzt war, so gelang es uns leicht, die Schwankungen in der Elasticität in enge Grenzen einzuschließen. Wir unterhielten außerdem absichtlich einen Ueberschuß von etwa 1 Centimeter Druck, um die kleine Menge von Kohlensäure, welche trotz der Bewegung des Condensators stets in der Glocke blieb, zu compensiren.

Wenn die Pipette N sich bis zur Marke ω mit Chlorcalciumlösung angefüllt hat, schließt man den Hahn r'' , sowie den Hahn r der Glocke; man kittet die Bleiröhre r'' μ in μ los und bringt die entsprechende Röhre einer anderen Pipette an deren Stelle. Das Niveau der Chlorcalciumlösung in der seitlichen Röhre ξ ζ wird auf eine passende Höhe gebracht, so daß die Spannung in der Glocke, während die neue Pipette Sauerstoff liefert, sich nicht merklich ändert; man kittet die Bleiröhre y ξ in die Tubulatur ζ dieser Pipette; endlich öffnet man die Hähne r'' und r .

Man beendigt nie einen Versuch, bevor die letzte Pipette ihren sämtlichen Sauerstoff abgegeben hat, aber man beginnt die Vorbereitungen eine Stunde zuvor. Zu diesem Zwecke bringt man zuerst die Temperatur des Wassers in dem Cylinder genau auf die Anfangstemperatur und bewegt es häufig. Wenn nur noch 300 bis 400 Cubikcentimeter Sauerstoff in der Pipette sind, kittet man die Röhre in ξ los, läßt die Lösung zufließen bis dieselbe die Marke ω berührt und schließt hierauf den Hahn r'' .

Die Spannung in der Glocke übersteigt hierbei gewöhnlich den äußeren Druck um zwei bis drei Centimeter und während der diesem Ueberschuß entsprechende Sauerstoff verzehrt wird, hat man Zeit genug sich bereit zu machen, um den Versuch auf geeignete Weise zu beenden. Man wartet hierzu den Moment ab, in welchem die Spannung im Inneren der Glocke genau derjenigen gleich ist, welche die äußere Luft bei dem Beginne des Versuchs besaß. Da der Barometerstand gewöhn-

lich sich geändert hat, so muß man dem inneren Gas einen der Differenz der Barometerstände entsprechenden Unterschied in der Spannung lassen. Diese Bedingung läßt sich indessen nicht immer leicht einhalten, besonders bei kräftiger Respiration des Thieres. Man bemerkte sich alsdann den inneren Druck und liefs in die Berechnung des Versuchs den Unterschied zwischen der Spannung zu Anfang und zu Ende eintreten.

Andererseits hat man den manometrischen Apparat $a'b'c'd'$ an die Röhre $r'hg$ der Glocke angepaßt, und wann in dieser noch ein kleiner Ueberschuß an Druck vorhanden ist, läßt man aus dem Manometer Quecksilber ausfließen, um die Röhre $a'b'$ mit Gas zu füllen; man giebt dieses Gas wieder in die Glocke zurück und wiederholt diese Operation eine gewisse Anzahl mal, bis das innere Gas den normalen Druck erlangt hat : nun nimmt man das Gas definitiv; man schließt den Hahn r' und hält die Bewegung der Pipetten ein.

Das zur Analyse bestimmte Gas darf wegen der Lage der seitlich einmündenden Röhre hg nicht in jedem beliebigen Zeitpunkte genommen werden; es muß dieß während der aufsteigenden Bewegung der Pipette C geschehen, welche alsdann das Gas der Glocke aufsaugt. Sammelte man es während des Niedergangs dieser Pipette, so würde in den Manometer das seiner Kohlensäure beraubte Gas gelangen, welches nicht die Zusammensetzung des die Glocke füllenden Gases besitzt.

Man machte die Pipetten los und wog sie; die Gewichtszunahme, welche sie zeigten, drückt zugleich die absorbirte Kohlensäure und das von der concentrirten Kalilösung aufgenommene, hygrometrische Wasser aus. Durch directe Analyse bestimmte man genau die Menge der in dieser Kalilauge enthaltenen Kohlensäure, und indem man hiervon die vor Anfang des Versuchs in derselben Kalilauge enthaltene Kohlensäuremenge abzog, fand man das Gewicht der absorbirten Kohlensäure. Dieses Gewicht, wozu noch die kleine Menge von

Kohlensäure kam, welche in der Glocke bei Beendigung des Versuchs zurückblieb, und die durch die Analyse des in dem Manometer gesammelten Gases bestimmt wurde, gab die ganze Menge der bei der Perspiration gebildeten Kohlensäure.

Wenn bei der Perspiration nur Sauerstoff absorbiert und nur Kohlensäure entwickelt wird, so ist es klar, daß die Luft in der Glocke zu Ende des Versuchs noch die normale Zusammensetzung der Atmosphäre besitzen muß. Findet im Gegentheil eine Entwicklung von Stickstoff statt, so muß in dieser Luft eine geringere Menge von Sauerstoff gefunden werden. Es läßt sich hiernach diese Frage leicht durch die Analyse der zu Ende des Versuchs gesammelten Luft entscheiden; man kann ebenso erkennen, ob sich noch andere Gase außer Kohlensäure und Stickstoff entwickelt haben.

Die Thiere verweilten in der Glocke, bis sie 65—150 Liter Sauerstoff verzehrt hatten. Die Hunde verbrauchten diese Menge in zwölf oder zwanzig Stunden; Kaninchen, Hühner, Enten und andere Thiere blieben zwei, drei oder vier Tage darin. Im Falle das Thier nicht länger als 15 Stunden in dem Apparat bleiben sollte, gab man ihm kein Futter in die Glocke; man fütterte es reichlich, kurz bevor es dem Versuch unterworfen wurde. Sollte es aber längere Zeit darin bleiben, so gab man ihm seine gewöhnliche Futtermenge mit. Durch directe Versuche versicherte man sich ferner, daß die Luft durch den Aufenthalt der Nahrungsmittel und von den Excrementen des Thieres nicht verändert wird.

Die Thiere, mit welchen wir unsere Versuche anstellten, schienen selbst nach einem Aufenthalt von drei oder vier Tagen keine Beschwerde zu empfinden, sie verzehrten ihre Futtermenge, wie sie es unter normalen Umständen gethan haben würden. Diese Thatsache zeigt schon allein, daß bei der Perspiration keine so beträchtliche Stickstoffentwicklung stattfinden kann, wie es einige Physiker angegeben haben; denn

in diesem Falle würde die Glocke schon nach sehr kurzer Zeit nur Stickstoff enthalten, und die Thiere würden bald ersticken.

Der Urin der Thiere sammelte sich in dem zwischen der kleinen Platte *m n* (Fig. 2) und dem Deckel *e f* enthaltenen Raum.

Das Thier wurde beim Austritt aus der Glocke von Neuem gewogen; man wog ferner das rückbleibende Futter und Wasser, um die davon verzehrte Menge zu erfahren.

Sehen wir nun, wie man mit diesen Angaben die durch die Perspiration hervorgebrachten Wirkungen berechnen kann.

Das ursprüngliche Luftvolum ist gleich dem in der Glocke, den Kalipipetten und Verbindungsröhren enthaltenen, weniger dem von dem Thiere und dem eingeführten Futter verdrängten Volum. Die Bestimmung dieses letzteren Volums bot natürlich einige Unsicherheit dar. Wir haben angenommen, daß das von dem Thier verdrängte Volum dem Volum des Wassers von demselben Gewichte gleich sey. Diese Annahme kann sich von der Wahrheit nicht weit entfernen; es scheint uns, daß sie derselben näher kommt, als wenn man das Volum des von dem getödteten Thier verdrängten Wassers bestimmt hätte, welches letztere stets bemerklich kleiner ist, weil sich die mit Luft gefüllten Höhlungen alsdann zusammenziehen. Es scheint uns ferner nothwendig, die in dem Innern des Thieres enthaltene Luft, und welche annähernd bei Beginn und zu Ende des Versuchs dieselbe Zusammensetzung und das nämliche Volum besitzen muß, als zu dem Volum des Thiers gehörig zu rechnen; in unseren Versuchen findet nämlich, wie man bald sehen wird, die Perspiration in einer Atmosphäre statt, welche ihre Zusammensetzung nur sehr wenig verändert.

Dieselbe Annahme haben wir bei den Nahrungsmitteln gelten lassen, im Falle ihr spec. Gewicht sich nicht mit Genauigkeit bestimmen liefs.

Man kann sich ferner leicht davon überzeugen, daß der

kleine Fehler, welchen man bei der Schätzung des Volums des Thiers und der Nahrungsmittel begehen kann, nur auf die Menge des verzehrten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure Einfluss ausübt; und dieser Einfluss ist bei dem, in Folge der langen Dauer des Versuchs, beträchtlichen Gewicht dieser Gase nicht merklich. Der einzige Fehler, welcher auf den Stickstoff sich werfen kann, rührt daher, dass wir das Volum des Thieres und der Nahrungsmittel zu Ende des Versuchs dem anfänglichen Volum gleichsetzen. Dieser Fehler kann nur höchst unbedeutend seyn, denn der größte Theil des verzehrten Futters findet sich mit merklich demselben Volum in den Excrementen und den Organen des Thiers und es ist nur der, in der ausgehauchten Kohlensäure verschwundene Theil, welcher ihr Volum verringert. In allen Fällen nimmt dieser letztere Theil einen kleineren Raum ein, als das Wasser, dessen Gewicht gleich dem der Kohlensäure, und man kann leicht einsehen, dass bei dem grossen Luftvolum, womit wir operirten, der Fehler bezüglich der ausgeathmeten Stickstoffmenge als sehr klein betrachtet werden kann.

Es sey V das Volum der zu Anfang des Versuchs in der Glocke befindlichen Luft in Litern ausgedrückt, H ihre Spannung, t ihre Temperatur, f die Tension des Wasserdampfs in dem damit bei dieser Temperatur gesättigten Raum; das Gewicht des in ihm enthaltenen Sauerstoffs ist in Grammen :

$$p_o = 0,2095 \cdot 1,4298 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760}$$

das Gewicht des Stickstoffs in Grammen :

$$p_o' = 0,7905 \cdot 1,2562 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760}$$

Zu Ende des Versuchs bleiben V , H , t und f dieselben; nehmen wir an, die Analyse des in der Röhre $a' b'$ gesammelten Gases habe ergeben, dass das Gas enthält, in Volumen ausgedrückt : $\frac{1}{c}$ Kohlensäure, $\frac{1}{b}$ Sauerstoff, $\frac{1}{a}$ Stickstoff. Wir

vernachlässigen für den Augenblick die kleine Menge der fremden Gase, welche sich darin finden kann; für das Gewicht der Kohlensäure in der Glocke ergibt sich hieraus in Grammen:

$$p'' = \frac{1}{c} \cdot 1,9774 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760},$$

für das Gewicht des Sauerstoffs in Grammen:

$$p_1 = \frac{1}{b} \cdot 1,4298 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760},$$

für das Gewicht des Stickstoffs:

$$p'_1 = \frac{1}{a} \cdot 1,2562 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760};$$

$p_1 - p_0$ drückt demnach das Gewicht des Sauerstoffs aus, welches zu Ende des Versuchs die Glocke mehr oder weniger enthält, als zu Anfang; fügt man dasselbe zu dem Gewicht P des von den Pipetten N, N', N'' gelieferten Sauerstoffs, so erhält man das ganze Gewicht des bei der Perspiration verzehrten Sauerstoffs.

Fügt man das Gewicht p'' zu dem Gewichte Q der in den Kalipipetten absorbirten Kohlensäure, so erhält man das ganze Gewicht der erzeugten Kohlensäure.

Endlich drückt $(p_1 - p'_0)$ das Gewicht des ausgeathmeten oder absorbirten Stickstoffs aus.

Um die Respiration der kleinen Thiere, wie die von Fröschen oder Insecten zu untersuchen, haben wir einen kleinen, auf dasselbe Princip wie der grofse, gegründeten Apparat construirt, welchen Figur 2 auf Tafel II. darstellt.

Der Raum, in welchem das Thier sich befindet, ist eine je nach der Gröfse des Thieres, mehr oder weniger grofse Glasröhre AA' . An den zwei Enden der Röhre sind zwei messingene Fassungen A, A' eingekittet, die mit den Tubulaturen kn und $k' n'$ versehen sind. An dem seitlichen Theil dieser Tubulaturen sind die Bleiröhren $npq, n' p' q'$ angelöthet, welche mit dem zur Ansammlung der Kohlensäure bestimmten Apparat

xyz communiciren. Auf die vertikalen Theile dieser Tubulaturen sind andere Bleiröhren gelöthet, deren eine *ml* mit dem manometrischen Apparat B, welcher den zur Respiration nöthigen Sauerstoff liefert, communicirt und deren andere *l' m'* mit einem zweiten Manometer C in Verbindung steht, mittelst dessen man die Spannung der inneren Luft mißt. Dieses letztere Manometer dient zugleich, bei Beendigung des Versuchs, zur Ansammlung der zur Analyse nöthigen verdorbenen Luft. Die Manometer B und C können mit Hülfe der mit Hähnen versehenen Verbindungsstücke *m*, *m'* leicht an den Apparat angepaßt oder davon getrennt werden.

Der zur Absorption der Kohlensäure bestimmte Apparat *xyz* wird aus zwei Kugeln *y*, *z*, gebildet, die unten durch eine Röhre verbunden sind; oben endigen sie in gekrümmte Röhren *yx*, *zx*, welche man mittelst biegsamer Kautschukröhren mit den Bleiröhren *pq*, *p' q'* in Verbindung setzen kann. Man bringt in den Apparat soviel Kalilauge, daß sie eine der Kugeln ganz füllt. Die Menge der in der Lauge enthaltenen Kohlensäure wurde genau durch vorhergehende Versuche bestimmt. Die Biegsamkeit der Kautschukverbindung erlaubt, den Apparat um die kleinen Arme *xq*, *x' q'*, welche eine gerade Linie bilden und die Schwingungsachse darstellen, schwanken zu lassen. Wenn die Kugel *y* an dem tiefsten Punct ihres Weges angekommen ist, so hat sie sich vollständig mit Kalilauge erfüllt, während die Kugel *z* nur Luft enthält, die ihrer Kohlensäure beraubt wird. Bringt man dagegen die Kugel *y* auf den höchsten Punct ihres Laufes, so geht die früher in ihr enthaltene Kalilauge in die Kugel *z* und drängt die gereinigte Luft in den Raum *AA'*, wobei die Kugel *y* sich mit der verdorbenen Luft füllt. Um dem Apparat die schwingende Bewegung leicht zu ertheilen, befestigt man an die untere, beide Kugeln verbindende Röhre zwei kleine Schnüre, unmittelbar unterhalb der Kugeln; die eine Schnur geht über eine Rolle *t* und trägt ein Gegengewicht R,

welches für sich allein die Kugel z auf den höchsten Punct ihres Weges bringt; die andere Schnur geht über die Rollen ss' an das Ende der kleinen Bläuelstange, die an der Drehungsachse der kleinen Maschine befestigt ist, durch welche die Kalipipetten des größeren Apparates Tafel I bewegt werden. Der Apparat xyz taucht in ein Bad V, dem man eine constante Temperatur mittheilen kann.

Der manometrische Apparat B besteht aus einer Pipette fg von etwa 150 Cubikcentimeter Inhalt und einer geraden offenen Röhre ih . Man hat den Rauminhalt derselben bis zum Merkzeichen α genau bestimmt. Man füllt diese Pipette durch den Tubulus fm mit Sauerstoff und bringt das Niveau des Quecksilbers auf α , indem man in die Röhre ih Quecksilber gießt; man mißt genau die Spannung dieses Gases und bemerkt seine Temperatur. Aus diesen Bestimmungen berechnet man das Gewicht des Sauerstoffs. Man hat genau das Gewicht des Wassers, welches die Röhre AA' und deren sämtliche Anhängsel füllt, bestimmt; man kennt demnach deren Inhalt, wovon man das Volum des Thieres abziehen muß, um das anfängliche Volum der darin enthaltenen Luft zu kennen.

Nachdem eine Fassung A losgekittet ist, bringt man das Thier in die Röhre AA' , befestigt die Fassung A wieder daran, welche in die Glasröhre AA' nur mit Widerstand sich einführen läßt, damit der Rauminhalt des Apparates immer derselbe sey. Man befestigt die Röhre AA' in einem mit Wasser angefüllten Kasten V, welches man während des Versuchs bei constanter Temperatur erhält und bevor man die übrigen Theile des Apparates damit in Verbindung bringt, läßt man mittelst einer, mit den Bleiröhren pq , $p'q'$ in Verbindung gesetzten, Luftpumpe einen raschen Strom von atmosphärischer Luft durchstreichen, wobei die eine Röhre offen bleibt. Ist nun die Röhre AA' mit reiner Luft angefüllt, so paßt man das Manometer C an, worin das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, bis an den

Strich β steht. Mit Hülfe der Kautschuckröhren befestigt man den Apparat xyz an die Röhren qp , $q'p'$ und setzt den Apparat in Bewegung.

In dem Maasse, als die durch die Perspiration erzeugte Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt wird, vermindert sich die Spannung in dem Apparate. Man führt dieselbe auf die anfängliche zurück, indem man aus der Pipette B eine kleine Menge Sauerstoffgas eintreten läßt. In den mit diesem kleinen Apparate angestellten Versuchen trat der Sauerstoff nicht continuirlich und durch das Spiel des Apparates selbst zu; der Experimentator lieferte ihn in dem Maasse, als die Spannung abnahm und es gelang hierdurch leicht, die Spannung bis auf einige Millimeter constant zu erhalten.

Wenn die erste Pipette mit Sauerstoff verzehrt worden war, wandte man häufig eine zweite und manchmal noch eine dritte an und man beendigte immer den Versuch, wenn die letzte Pipette ihr sämmtliches Gas abgegeben hatte. Eine Stunde vor Beendigung des Versuchs brachte man die Temperatur der beiden Gefäße V und U genau auf die Temperatur, die sie zu Anfang des Versuchs besessen hatten; man liefs in die Röhre AA' die kleine Menge Sauerstoff, welche die Pipette noch enthielt, treten, um einen Ueberschuß an Spannung zu erhalten, welcher die zur Vorbereitung der letzten Beobachtungen nöthige Zeit gestattete. Man liefs das Quecksilber des Manometers C mehrmals ausfließen, um die Röhre ab mit Luft zu füllen, welche man wieder in den Raum AA' zurückführte, indem man das ausgegossene Quecksilber in die Röhre cd gofs. Wenn endlich die Elasticität der inneren Luft merklich gleich war der anfänglichen, nahm man definitiv das zur Analyse nöthige Gas, wobei man den Moment abwartete, in welchem die Kugel z in aufsteigender Bewegung sich befand; man liefs den Apparat xyz stille stehen, indem man die Schnur $ss'n$, welche an der Maschine befestigt war, ablöste; endlich nahm man das Thier heraus.

Das Kali des Apparats *xyz* wurde analysirt und hierdurch das Gewicht der absorbirten Kohlensäure gefunden; ferner wurde das in dem Manometer C aufgefangene Gas der Analyse unterworfen und man hatte somit alle zur Berechnung der Wirkung der Perspiration nöthigen Elemente.

In demselben Apparat haben wir auch die Perspiration einiger kleinen Vögel untersucht; wir ersetzten dabei die Pipette B durch eine andere von 1 Liter Rauminhalt, in welcher wir das Gas durch eine concentrirte Chlorcalciumlösung verdrängten.

Bestimmung der durch die Kalilauge absorbirten Kohlensäure.

Zu dieser Bestimmung diene der Tafel II, Fig. 1 abgebildete Apparat. Die in den Pipetten C, C' (Tafel I) enthaltene Kalilauge war zu Ende des Versuchs genau gewogen worden; man füllte mit derselben eine Pipette B (Tafel II, Fig. 1), welche mit einem Hahn *r* versehen war, bis zu der Marke α an. Man bestimmte das Gewicht dieser Kalilauge genau und brachte das untere Ende der Pipette in den Pfropfen des Ballons A, welche eine zur Sättigung des Kali's hinreichende Menge von verdünnter Schwefelsäure enthielt. Der Ballon A stand mit einer weiten Röhre D, welche etwas concentrirte Schwefelsäure enthielt, in Verbindung und hierauf mit :

1) einer mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllten Röhre E,

2) mit einem Kugelapparat F, welcher concentrirte Kalilauge enthielt,

3) mit einer Röhre G, worin durch concentrirte Kalilauge getränkter Bimsstein sich befand,

4) mit einer Röhre H, welche schwefelsäurehaltigen Bimsstein enthielt,

5) mit einem Rohr J, welches gleichfalls mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthielt,

6) mit einem Aspirator V, welcher mit einem Hahn *s* versehen war, durch welchen er mit der äußeren Luft communiciren konnte; die Röhre J bleibt stets an der Flasche befestigt; sie soll den Zutritt von feuchter Luft in die Röhre H verhindern.

An die Pipette B befestigt man endlich eine Röhre C durch Kautschuk, welche Kalilauge von Bimsstein aufgesogen enthält und wodurch die zu Ende des Versuchs durch den Apparat gehende Luft ihrer Kohlensäure beraubt wird.

Wenn der Apparat vorgerichtet ist, öffnet man den Hahn *s* des Aspirators und dreht vorsichtig den Hahn der Pipette, um die Kalilauge allmählig in die saure Flüssigkeit des Ballons A gelangen zu lassen. Um die Vermischung beider Flüssigkeiten rasch zu bewerkstelligen, erhitzt man den Ballon A mit einer Spirituslampe; die Mischung geht außerdem leicht von Statten, weil man absichtlich in den Ballon eine saure Lösung von geringerer Dichtigkeit brachte, als die der Kalilauge ist. Man regulirt die Kohlensäureentwicklung, indem man entweder den Hahn *r* der Pipette mehr oder weniger öffnet, oder mit Hülfe des Aspirators.

Wenn die Pipette B ganz ausgeleert ist, macht man das Kautschuk ab und läßt an den Wänden der Pipette Wasser hinunter laufen, um sie zu waschen. Man befestigt hierauf wieder die Röhre und bringt das Wasser in dem Ballon zum Kochen, um den Rest der Kohlensäure zu verjagen. Endlich bewirkt man mittelst des Aspirators einen Luftstrom durch den Apparat, um die letzten Spuren Kohlensäure in die zu ihrer Absorption bestimmten Röhren zu bringen. Die Gewichtszunahme der Röhren C, D und E giebt die Menge der Kohlensäure. Man wiegt diese drei Röhren gleichzeitig und wendet hierbei als Gegengewicht drei ähnliche Röhren an, welche in gleicher Weise hergerichtet sind und nahezu dieselbe Luftmenge verdrängen.

Durch einen mit einem bestimmten Gewicht von reinem kohlsaurem Natron angestellten Versuch überzeugte man sich von der vollkommenen Genauigkeit dieser Analysirmethode.

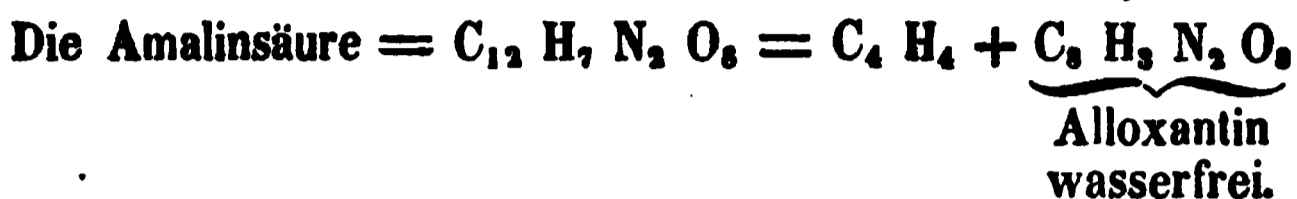
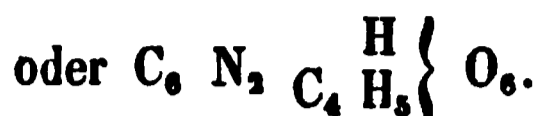
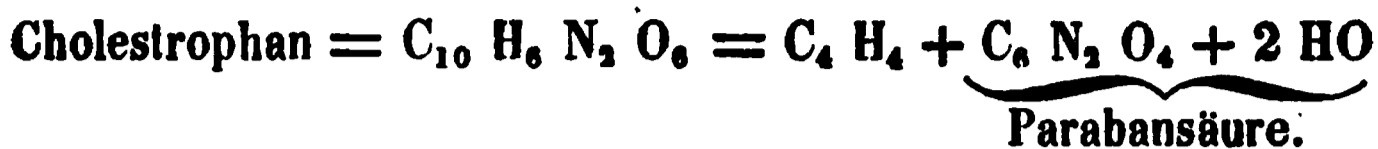
Die zu Anfang in die Pipetten C, C' gebrachte Kalilauge wurde nach derselben Methode analysirt.

Ein Apparat von kleineren Dimensionen diene zur Analyse des Kali's in den mit kleineren Thieren angestellten Versuchen; in diesem Falle nahm man jedoch die ganze, in dem Apparate *xyz* Fig. 2 enthaltene, Kalilauge.

(Fortsetzung folgt.)

Notiz über das Cholestrophan; von Professor Rochleder.

Das Cholestrophan entwickelt, mit Kali gekocht, wie schon *Stenhouse* beobachtet hat, einen ammoniakalischen Geruch, es entsteht kohlsaures Kali und mit dem Kali bleibt eine Säure in Verbindung, die nach Sättigen der Lösung mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd, als schweres weißes Pulver gefällt wird. Dieses Silbersalz hat alle Eigenschaften des oxalsauren Silberoxyds. Es verpufft beim Erhitzen. Zu Erlangung vollkommener Gewissheit wurde das Silbersalz analysirt. Die Resultate geben genau die Zusammensetzung des oxalsauren Silberoxyds. Das Cholestrophan liefert außer Oxalsäure *Kohlensäure* und es entwickeln sich *ammoniakalische Dämpfe*, genau wie eine Harnstoffverbindung. Dieses Verhalten und die Bildung der Oxalsäure, mit der Zusammensetzung des Cholestrophans und seiner Entstehungsweise durch Oxydation der Amalinsäure zusammen, zeigen, daß es zu betrachten ist als gepaarte Parabansäure.



Das Alloxantin wäre demnach $= \text{C}_8 \text{H}_3 \text{N}_2 \text{O}_6 + 2 \text{HO}$.

Das Alloxan wäre dann $= \text{C}_8 \text{H}_3 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{HO}$.

Das Caffein $\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{N}_4 \text{O}_4 = \text{C}_2 \text{N} + \text{C}_2 \text{H}_5 \text{N} + [\text{C}_4 \text{H}_4 + \text{C}_8 \text{H} \text{N}_2 \text{O}_4]$.

Es enthält also eine Gruppe $\text{C}_4 \text{H}_4 + \text{C}_8 \text{H} \text{N}_2 \text{O}_4$, d. h. Uryl, was in der Harnsäure verbunden ist mit Harnstoff, hier vereinigt mit einem Aeq. Wasserstoff, oder, was dasselbe ist, urylige Säure, $\text{C}_8 \text{H} \text{N}_2 \text{O}_4 = \text{C}_8 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{HO}$, während Urylsäure $= \text{C}_8 \text{N}_2 \text{O}_4$ ist.

Das murexidähnliche Product, das sich bildet, wenn Ammoniak auf die Amalinsäure einwirkt, muß dem Murexid analog, d. h. eine gepaarte Murexidverbindung seyn. Das Alloxantin der Amalinsäure muß Murexid geben, welches mit $\text{C}_4 \text{H}_4$ gepaart ist. Das Murexid entsteht aus 3 Aeq. von Alloxan und $\text{Alloxantin} = \text{C}_{24} \text{H}_{12} \text{N}_{10} \text{O}_{16}$. Wenn die 3 Aeq. Alloxantin (wasserfreies) der Amalinsäure sich in $\text{C}_{24} \text{H}_{12} \text{N}_{10} \text{O}_{16}$ verwandeln, so muß 3 . $\text{C}_4 \text{H}_4$ damit gepaart bleiben.

Die Analysen, die ich angestellt habe, stimmen damit überein, sie werden ausführlich mitgetheilt werden, wenn noch einige andere Producte untersucht seyn werden.

So ist es z. B. wahrscheinlich, daß das Cholestrophan beim Kochen mit Kali nicht Ammoniak, sondern Ammoniak + $\text{C}_4 \text{H}_4 = \text{C}_4 \text{H}_7 \text{N}$, d. i. Aethylamin von Wurtz entwickelt.

Diese Reihe von Producten zeigt einen interessanten Zu-

sammenhang mit den Producten, die Liebig und Wöhler bei der Untersuchung der Harnsäure erhielten.

Ueber das Fibrin der Muskelfaser; von *Justus Liebig*.

Wenn sehr feingehacktes Fleisch durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Pressen von allen darin löslichen Theilen befreit ist, so bleibt ein weißer geschmackloser Rückstand, welcher aus eigentlicher Muskelfaser, Nerven- und Bindegewebe besteht. Gewöhnlich hält man die Muskelfaser für identisch mit dem Blutfibrin, aber dieß ist ein Irrthum, welcher lediglich vielleicht der Aehnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften seine Entstehung verdankt.

Wenn man Blutfibrin mit Wasser übergießt, welches $\frac{1}{10}$ pC. Salzsäure enthält, so quillt es in kurzer Zeit zu einer gallertartigen Masse auf; setzt man stärkere Säure zu, so schrumpft die Gallerte beinahe auf ihr früheres Volum zusammen und quillt in reinem Wasser wie ein Schwamm wieder auf. Dieser Versuch läßt sich vielmal wiederholen, ohne daß sich eine bemerkenswerthe Menge Blutfibrin in der Flüssigkeit auflöst.

Ganz anders verhält sich das Fibrin der Fleischfaser. In Wasser von dem bemerkten Säuregehalt gebracht, löst sich der größte Theil sogleich und vollkommen zu einer durch Fetttheile schwach getrübten Flüssigkeit auf, die sich, ihrer dicklichen Beschaffenheit wegen, schwierig aber vollkommen durch Filtriren von den ungelösten Theilen trennen läßt. Diese Auflösung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Die Lösung gerinnt bei der Neutralisation zu einem dicken, weißen, gallertartigen

Brei, der sich in überschüssigen Alkalien leicht löst; Kochsalz und andere Salzlösungen bewirken darin ein Gerinsel, was sich auf Zusatz von vielem Wasser löst.

Der durch Neutralisation der salzsauren Lösung des Fleischfibrins erhaltene Niederschlag löst sich in Kalkwasser auf, diese Lösung giebt beim Sieden eine Gerinnung wie eine verdünnte Eiweißlösung. Wird der Niederschlag vorher mit Wasser gekocht, so ist er unlöslich in Kalkwasser. Das Bemerkenswerthe ist, daß dieser in salzsaurem Wasser so leicht lösliche Bestandtheil des Muskelfleisches in verschiedenen Thierarten in sehr ungleicher Menge vorhanden ist, so. z. B. löst sich die Fleischfaser vom Huhn und Ochsen beinahe ganz auf; vom Hammelfleisch bleibt mehr, vom Kalbfleisch weit über die Hälfte zurück. Dieser unlösliche Rückstand ist elastisch und weiß, aber gallertartiger und weicher wie in schwachsaurem Wasser aufgequollenes Blutfibrin.

Die Zusammensetzung des Fleischfibrins weicht von der des Blutfibrins namentlich im Stickstoffgehalte ab, sie nähert sich der des Albumins. Die folgenden Analysen sind von Hrn. Dr. Strecker ausgeführt :

Fibrin aus Hühnerfleisch in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefäht, bei 120° getrocknet :

- I. 0,6680 Grm. Substanz hinterließen 0,0094 Grm. Asche = 1,4 pC.
- II. 0,3180 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6350 Grm. Kohlensäure und 0,2085 Wasser.
- III. 0,2348 Grm. Substanz gaben 0,593 Grm. Platinsalmiak.
- IV. 0,440 Grm. gaben 0,0390 Grm. schwefelsauren Baryt.

Fibrin aus Ochsenfleisch :

- V. 0,3951 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7775 Grm. Kohlensäure und 0,2595 Grm. Wasser.

Fibrin aus Hammelfleisch :

- VI. 0,896 Grm. Substanz gaben 0,067 Grm. schwefelsauren Baryt.
- VII. 0,641 Grm. Substanz gaben 0,052 Grm. schwefelsauren Baryt.
- VIII. 0,2507 Grm. Substanz gaben 0,2870 Grm. Platin.

In 100 Theilen :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
|-------------|-----|-------|-------|------|-------|------|------|-------|
| Kohlenstoff | „ | 54,46 | „ | „ | 53,67 | „ | „ | „ |
| Wasserstoff | „ | 7,28 | „ | „ | 7,27 | „ | „ | „ |
| Stickstoff | „ | „ | 15,84 | „ | „ | „ | „ | 16,26 |
| Schwefel | „ | „ | „ | 1,21 | „ | 1,02 | 1,11 | „ |
| Sauerstoff | „ | „ | „ | „ | „ | „ | „ | „ |
| Asche | 1,4 | „ | „ | „ | „ | „ | „ | „ |

Das Blutfibrin macht nur einen Bruchtheil von einem Procente des Blutes aus, es enthält nach den zuverlässigsten Analysen mehr Stickstoff als das Muskelfibrin, was die Vorstellung, daß es zur Bildung des letzteren dienen könnte, sehr ungewiß und schwankend macht. Ein bedeutungsvoller Bestandtheil des Blutfibrins ist sein nie fehlender Eisengehalt. Es ist mir auf keine Weise gelungen ein eisenfreies Blutfibrin darzustellen. Aus der Farbe der Asche, die es nach dem Verbrennen hinterläßt, hat man, da sie zuweilen ganz weiß ist, auf Abwesenheit des Eisens geschlossen, aber auch diese weiße Asche enthält einen beträchtlichen Eisengehalt.

Wenn man wohlausgewaschenes Blutfibrin in einem verschließbaren Gefäße mit Wasser übergießt, so daß es davon ganz bedeckt ist und verschlossen an einem warmem Orte sich selbst überläßt, so tritt sehr bald Fäulniß ein.

Nach und nach verliert es unter Färbung seinen Zusammenhang und löst sich nach etwa drei Wochen beinahe ganz auf zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit, in welcher einige schwarze Flocken schwimmen, deren Farbe von Schwefeleisen herrührt; die letzteren können durch Filtration von der Flüssigkeit leicht getrennt werden. Die Auflösung, welche man in dieser Weise erhält, läßt sich von einer Albuminlösung nicht unterscheiden, sie gerinnt beim Erhitzen zu einer gallertartigen Masse, welche alle Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Albumins besitzt, wie die folgenden Analysen, welche Herr Dr. Strecker auf meine Veranlassung gemacht hat, darthun :

Albumin aus faulem Fibrin bei 130° getrocknet :

- I. 0,3662 Grm. Substanz mit chromsaurem (Bleioxyd verbrannt, gaben 0,7245 Grm. Kohlensäure und 0,2305 Grm. Wasser.
- II. 0,2193 Grm. gaben 0,2405 Grm. Platin.
- III. 0,9020 Grm. gaben 0,1050 Grm. schwefelsauren Baryt.
- IV. 0,6145 Grm. gaben 0,0655 Grm. schwefelsauren Baryt.
- V. 0,5350 Grm. hinterließen 0,0015 Grm. Asche.

In 100 Theilen :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|-------------|------|-------|------|------|-------|
| Kohlenstoff | 53,9 | " | " | " | " |
| Wasserstoff | 6,99 | " | " | " | " |
| Stickstoff | " | 15,58 | " | " | " |
| Schwefel | " | " | 1,59 | 1,45 | " |
| Sauerstoff | " | " | " | " | " |
| Asche | " | " | " | " | 0,28. |

Dieses Albumin ist wohl eins der sonderbarsten Fäulniß-producte. Während des Umwandlungsprocesses entsteht ein im hohen Grade stinkendes flüchtiges Product neben sehr wenig freiem Wasserstoffgas. In der von dem geronnenen Albumin abfiltrirten Flüssigkeit ist eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Substanz enthalten, welche bis jetzt nicht näher untersucht ist.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIII. Bandes zweites Heft.

Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen; von *V. Regnault* und *J. Reiset*.

(Fortsetzung von Seite 123 des Januarheftes.)

Analyse der Gase.

Unsere Untersuchungen der Perspiration der Thiere erforderten eine große Anzahl von Gasanalysen; es war nicht nur eine große Genauigkeit nothwendig, sondern sie mußten auch schnell beendigt seyn, weil sonst unsere Arbeit mehr Zeit erfordert haben würde, als wir ihr widmen konnten. Indem wir die verschiedenen Methoden, welche vorher bekannt waren, prüften, haben wir ihre Unzulänglichkeit, sowie die Nothwendigkeit, neue aufzusuchen, bald erkannt. Wir erfanden einen eudiometrischen Apparat, welcher uns erlaubt, in diese Analysen eine bis jetzt nicht erreichte Genauigkeit zu bringen, obwohl die Operationen zu den einfachsten gehören und sich in sehr kurzer Zeit ausführen lassen.

Um das Princip unserer Methode leichter begreiflich zu machen, scheint es uns nothwendig, das Verfahren, welches die Chemiker vor uns anwandten, kurz anzuführen. Wir nehmen an, es handle sich um die Analyse eines Gemenges von atmosphärischer Luft und Kohlensäure.

Man mißt in einer graduirten Glocke ein bestimmtes Volum des Gemenges über Quecksilber. Um über den Grad der Feuchtigkeit dieses Gases sicher zu seyn, läßt man die Wände der Glocke schwach angefeuchtet, damit das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt sey.

Es zeigt sich hier die erste Schwierigkeit: Wie hoch ist die Temperatur des Gases und wie groß seine Spannkraft? Am häufigsten nimmt man an, daß diese Temperatur gleich der Temperatur der umgebenden Luft, oder des Quecksilbers in der Wanne sey. Wenn man genauer operirt, hängt man ein Thermometer ganz nahe an die Glocke, man muß aber alsdann lange warten, um überzeugt zu seyn, daß das Thermometer eine der des Gases gleiche Temperatur anzeigt und doch hat man nie vollständige Sicherheit. Die Spannung des Gases bestimmt man durch die Höhe der Quecksilbersäule, welche man gewöhnlich auf eine ziemlich unvollkommene Art mißt; sie läßt sich übrigens auch genau mittelst eines Kathetometers und einer mit zwei Spitzen versehenen Schraube messen, deren untere Spitze man genau an die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne einstellt. (*Annal. de Chim. et de Phys.* 3me sér. T. IV, p. 16.)

Zur Absorption der Kohlensäure bringt man in die Glocke eine kleine Menge concentrirter Kalilauge und schüttelt: die Kohlensäure wird absorbirt und man bestimmt die Menge derselben, indem man von Neuem das Gas mißt. Hier begegnet man viel größeren Schwierigkeiten, als bei der ersten Messung des Gases. Es zeigt sich zuerst die nämliche Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung des Gases. Außerdem ist es aber schwer zu entscheiden, in welchem Grade der Sättigung mit Wasserdampf das Gas sich in Berührung mit concentrirter Kalilauge befindet. Die Volumbestimmung des Gases ist sehr ungenau, weil der Meniskus der erhobenen Flüssigkeit seine Form gerade umgekehrt hat und weil die Wände des Gefäßes von

einer schwerflüssigen Lösung benetzt sind; wodurch deren Durchmesser merklich verändert werden kann. Der Druck selbst muß nun unter Bedingungen bestimmt werden, welche von den früheren sehr verschieden sind, weil die Capillarwirkungen sich bedeutend verändert haben.

Mehrere Chemiker haben diese Schwierigkeiten auf folgende Weise wegzuräumen gesucht: Zur Absorption der Kohlensäure wenden sie eine kleine Kugel von geschmolzenem Kalihydrat an, welche an die Spitze eines Platindrahts befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke eingeführt wird. Die Kalikugel muß sehr lange Zeit in der Glocke verweilen; denn sie muß nicht nur die Kohlensäure des Gases absorbiren, sondern außerdem noch sämmtliches in der Glocke, in der Form von Dampf oder als Flüssigkeit an den Wänden derselben enthaltene Wasser aufnehmen; denn sonst wäre es unmöglich, ihren Sättigungsgrad zu bestimmen. Diese Absorption verlangt viel Zeit; häufig ist sie nach 24 Stunden noch nicht vollendet. Um sich davon zu versichern, entfernt man die Kugel durch den Platindraht aus der Glocke; man mißt hierauf das Gas, bringt endlich die Kalikugel von Neuem ein und läßt sie wenigstens 12 Stunden lang stehen, damit man erkennen kann, ob noch eine weitere Absorption stattgefunden habe.

Nach Absorption der Kohlensäure muß man die in dem rückständigen Gas enthaltene Sauerstoffmenge bestimmen. Es geschieht dies nach zwei Methoden: durch die Verbrennung des Gases mittelst Wasserstoff oder dadurch, daß man den Sauerstoff durch einen sich mit ihm verbindenden Körper absorbiren läßt, mag dies nun bei gewöhnlicher Temperatur oder bei höherer Temperatur geschehen.

Das Wasserstoffeudiometer bestand ursprünglich aus zwei von einander getrennten Röhren: die eine dieser Röhren war getheilt; sie diente zur Messung des Gases vor und nach der Verpuffung; die zweite Röhre hatte dicke Wände und besaß

eine metallene Fassung, so daß ein electrischer Funken durchschlagen konnte. Die zu analysirende Luft und das zum Verbrennen des Sauerstoffs nöthige Wasserstoffgas wurden in der ersten Röhre gemessen und hierauf durch die Flüssigkeit hindurch in die zur Verbrennung bestimmte Röhre gebracht. Nach der durch den electrischen Funken bewirkten Verbrennung brachte man das Gas wieder in die erste Röhre zurück und maß das Volum des rückständigen Gases. Diese Ueberführung des Gases aus einem Gefäß in das andere kann leicht Verluste verursachen; man hat dieses Verfahren bedeutend vervollkommenet, indem man die Messung und die Verbrennung der Gase in derselben getheilten Röhre ausführt; aber in Betreff der genauen Bestimmung der Temperatur findet auch hier dieselbe Unsicherheit Statt und die Operation verlangt viel Zeit.

Die bis jetzt zur Absorption des Sauerstoffs angewandten Substanzen sind: Phosphor, alkalische Schwefelmetalle, eine mit Stickoxydgas gesättigte Lösung von Eisenvitriol, Eisenoxydul in alkalischer Flüssigkeit suspendirt; Kupferchlorür in Ammoniak gelöst, schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak.

Bei der Anwendung von Phosphor verfährt man in gleicher Weise, wie bei der Absorption der Kohlensäure durch Kalkugeln. Es finden dieselben Unsicherheiten Statt und die Absorption geschieht nur sehr langsam. Im Falle die Temperatur der Umgebung unter 10° sinkt, ist sie häufig selbst nach Verlauf mehrerer Tage nicht vollständig; sie geht schneller von Statten, wenn man die Röhre in die Sonne setzt oder die Temperatur erhöht.

Wenn man als absorbirendes Mittel eine Flüssigkeit anwandte, oder auch bei Eisenoxydul in Kalilauge suspendirt, brachte man eine gewisse Menge der Flüssigkeit in die graduirte Röhre; man schüttelte und wartete den Moment ab, bis das Volum des Gases sich nicht mehr veränderte. Es ist klar, daß man bei diesem Verfahren denselben Fehlerquellen ausgesetzt ist, wie

bei der Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge, nur sind dieselben häufig noch gröfser bei Anwendung von Flüssigkeiten, aus welchen Gase sich entwickeln können, wie aus der mit Stickoxydgas gesättigten Eisenvitriollösung, oder der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür.

Wir kommen, nachdem wir den Ausgangspunct unserer Versuche klar dargelegt haben, zur Beschreibung des Apparates, bei welchem wir stehen geblieben sind und zu den Mitteln, welche wir zur Vermeidung der Fehlerquellen in den älteren Methoden anwenden.

Unser eudiometrischer Apparat, Tafel II, Fig. 3, 4, 5 und 6, besteht aus zwei Theilen, welche man beliebig vereinigen oder trennen kann. Der erste, die Mefsröhre (*le mesureur*), dient zur Messung des Gases unter bestimmten Bedingungen der Temperatur und Feuchtigkeit; in dem zweiten behandelt man das Gas mit verschiedenen absorbirenden Reagentien; wir nennen ihn deshalb den *Arbeitsraum* (*tube laboratoire*).

Die Mefsröhre besteht aus einer Röhre *ab* (Fig. 3 und 4) von 15—20 Millimeter innerem Durchmesser, welche in Millimeter getheilt ist und oben in eine gekrümmte Capillarröhre *ahr* endigt. Der untere Theil dieser Röhre ist in eine gußeiserne Fassung *NN'* eingekittet, welche mit zwei Tubulaturen *b*, *c* und einem Hahn *R* versehen ist. In den zweiten Tubulus *c* ist eine gerade Röhre *cd* eingekittet, welche an beiden Enden offen ist und denselben Durchmesser wie die Röhre *ab* besitzt; sie ist gleichfalls in Millimeter getheilt. Der Hahn *R* ist doppelt durchbohrt, wie Fig. 7 im Durchschnitt darstellt: man kann hierdurch nach Belieben die Verbindung zwischen den beiden Röhren *ab*, *cd* herstellen oder auch jede derselben nach Aussen communiciren lassen.

Beide Röhren zusammen mit der gußeisernen Fassung bilden einen manometrischen Apparat, welcher von dem mit Wasser gefüllten Glascylinder *MM' NN'* umgeben ist, dessen

Temperatur man während der ganzen Versuchsdauer constant erhält. Die Temperatur wird durch das Thermometer T angezeigt. Der manometrische Apparat ruht auf einem gusseisernen Träger *ZZ'*, welcher mit Stellschrauben versehen ist. Die Röhren *ab*, *cd* müssen vollkommen senkrecht stehen: man bringt sie zuerst nahe in diese Lage, in dem Augenblicke, in welchem man sie in die Tubulaturen einkittet und bewirkt die genaue senkrechte Lage mittelst der Stellschrauben.

Der Arbeitsraum besteht aus einer Glasglocke *gf*, welche unten offen ist und oben in eine gekrümmte Capillarröhre *fer'* endigt. Diese Glocke taucht in eine kleine gusseiserne Quecksilberwanne, von welcher Fig. 5 und 6 eine genaue Vorstellung geben. Die Wanne *V* ist auf einem Tischchen *mm'* befestigt, welches man nach Belieben, längs des vertikalen Trägers *ZZ'*, erheben kann, und zwar mittelst der gezahnten Stange *ii'*, die in das gezahnte Triebrad *o* eingreift; letzteres wird durch die Kurbel *J* in Bewegung gesetzt. Der Sperrkegel *q* erlaubt die gezahnte Stange und damit auch die Wanne *V* in jeder beliebigen Stellung einzuhalten. Das an dem Sperrkegel angebrachte Gegengewicht *p* erleichtert diese Handhabung; der Sperrkegel greift in das Zahnrad ein oder nicht, je nachdem man ihn nach der einen oder der anderen Seite dreht.

Die Enden der die Meßröhre und den Arbeitsraum schließenden Capillarröhren sind in zwei kleine stählerne Hähne *rr'* eingekittet, deren Enden genau in einander passen. Fig. 8 und 9 geben eine genaue Vorstellung von der Form dieser beiden Stahlstücke. Es ist wichtig, daß das Einkitten mit der größten Sorgfalt geschehe, damit nicht der geringste Raum zwischen den Glasröhren und den stählernen Tubulaturen bleibe; denn in diesem Raume würden wechselnde Mengen von Gas zurückbleiben und die Genauigkeit der Analyse vermindert werden. Um beide Hähne genau in einander zu passen, überzieht man die eine Oberfläche *ab* Fig. 8 mit geschmolzenem Kautschuk

und preßt die beiden Stücke mittelst eines Messingstücks (Fig. 9), das conisch ausgeschnitten ist, gegeneinander. Die Pressung ist auf der ganzen Oberfläche der Kegel sehr kräftig, da der hohle Kegel der Presse (Fig. 9) an der Basis einen etwas spitzeren Winkel hat, als der Kegel der Stahlstücke. (Fig. 8.)

Der Arbeitsraum wird durch die Zwinge x , welche inwendig mit Kork ausgekleidet ist, in einer unveränderlichen senkrechten Lage gehalten; dieselbe läßt sich durch die bewegliche Mutter s leicht öffnen oder schliessen; die Mutter bewegt sich auf einer Schraube, welche man in horizontaler Richtung um x drehen kann. Die Zwinge ist ferner ein für allemal in einer passenden Lage an dem 'Träger ZZ' befestigt, wo sie durch eine Schraube w gehalten wird. Es ist hierdurch äußerst leicht, den Arbeitsraum an seinen Platz zu bringen und ihn abzumachen, ohne sich dem Zerschneiden der Capillarröhre *fer'* auszusetzen.

Die Meßröhre ab ist in der Nähe von a durch zwei, sich gegenüberstehende Platindrähte durchbohrt, deren Enden sich im Inneren der Glocke bis auf einige Millimeter Entfernung nähern und deren andere Enden mit ein wenig Wachs auf dem oberen Rand des Glascylinders befestigt sind. Mittelst dieser Drähte bewirkt man das Durchschlagen eines electrischen Funkens; das Wasser des Cylinders bietet kein Hinderniß dar, wenn man den Funken mit einer Leydener Flasche hervorbringt.

Nehmen wir nun an, es handle sich darum, mit diesem Apparat ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäure zu analysiren :

Man füllt die Meßröhre ab ganz mit Quecksilber an, welches man durch die Röhre cd eingießt; wenn das Quecksilber durch den Hahn r ausfließt, schließt man diesen. Man füllt den Arbeitsraum gf gleichfalls mit Quecksilber an. Zu diesem Zwecke macht man die Röhre gf von der Zwinge x los, taucht die Röhre vollständig in die Quecksilberwanne V ein, wobei

der Hahn r' geöffnet bleibt; um die Capillarröhre fer' vollständig mit Quecksilber zu füllen, saugt man mit dem Mund durch eine mit einem Kautschuktubus versehene Glasröhre, deren Rand man an den ebenen Theil der Tubulatur r' anbringt. Wenn das Quecksilber auszufließen beginnt, schließt man den Hahn r' .

Man läßt hierauf das zu analysirende Gas, welches man zu diesem Zwecke in einer kleinen Glocke gesammelt hat, in den Arbeitsraum übertreten. Dieses Ueberfüllen geschieht in der Wanne V selbst: es ist wegen der, der Wanne gegebenen Form, sehr leicht auszuführen. Man bringt den Arbeitsraum an seinen Platz, indem man ihn mit der Zwinge festhält; befestigt die beiden Tubulaturen r, r' aneinander und läßt hierauf einerseits die Wanne V in die Höhe steigen, sowie andererseits das Quecksilber durch den Hahn R abfließen; öffnet man nun die Hähne r, r' , so geht das Gas aus dem Arbeitsraum in die Meßröhre. Wenn das Quecksilber in der Capillarröhre fe zu steigen anfängt, verlangsamt man das Ausfließen desselben durch den Hahn R, so daß es in der Röhre fer' nur sehr langsam aufsteigt und man schließt den Hahn r' in dem Augenblicke, in welchem die Quecksilbersäule ein an der horizontalen Röhre er' , in geringer Entfernung von dem Hahn r' angebrachtes Merkzeichen σ erreicht hat. Man bringt hierauf das Niveau des Quecksilbers auf einen bestimmten Theilstrich α der Röhre ab und liest sogleich an der Theilung der Röhre cd den Unterschied in der Höhe der beiden Quecksilbersäulen ab. Das Wasser des Cylinders wurde vorher wiederholt seiner ganzen Höhe nach durch Einblasen von Luft mittelst einer bis auf den Boden reichenden Röhre bewegt.

Es sey t die Temperatur dieses Wassers, welche man während der ganzen Analyse constant erhalten wird, f die Spannkraft des Wasserdampfs bei dieser Temperatur, V das Volum des Gases, H die Barometerhöhe, h endlich der Unterschied der Quecksilberhöhe in beiden Röhren; $H + h - f$ wird

die Elasticität des trocken angenommenen Gases seyn. Es ist wichtig, dem Wasser des Cylinders eine von der Temperatur der Umgebung wenig abweichende Temperatur zu geben, die übrigens nicht merklich während der sehr kurzen Dauer des Versuchs schwankt; es ist alsdann nicht nothwendig, mittelst Rechnung die Barometerhöhe und die des Quecksilbers in dem Manometer *abcd* auf 0° zu bringen. Das in der Mefsröhre gesammelte Gas ist ferner immer mit Feuchtigkeit gesättigt, weil die Wände der Röhre *ab* stets mit einer kleinen Quantität Wasser benetzt sind; dieselbe bleibt constant die nämliche, da es diejenige Menge ist, welche das Quecksilber beim Aufsteigen, wenn es die Röhre erfüllt, nicht mitnimmt.

Wenn diese Messung ausgeführt ist, läßt man von Neuem das Quecksilber aus dem Hahn R ausfließen und öffnet den Hahn *r'*, um alles Gas, sowie eine Quecksilbersäule in die Röhre *ra* überzuführen; hierauf schließt man den Hahn *r'*. Man nimmt nun den Arbeitsraum ab und läßt in demselben mittelst einer gekrümmten Pipette einen Tropfen concentrirter Kalilauge aufsteigen; man bringt von Neuem den Arbeitsraum an die Mefsröhre und läßt die Wanne V auf den tiefsten Punct ihres Laufes herabsteigen; nachdem man hierauf eine große Menge von Quecksilber in die Röhre *cd* eingegossen hat, öffnet man nach und nach die Hähne *r* und *r'*. Das Gas geht nun von der Mefsröhre in den Arbeitsraum und die kleine Menge von Kalilauge benetzt vollständig die Wand der Glocke. Man schließt den Hahn *r'*, wenn das Quecksilber aus der Mefsröhre in den senkrechten Schenkel *ef* des Arbeitsraums zu steigen beginnt. Man wartet einige Minuten und treibt hierauf das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre, indem man die Wanne aufsteigen und das Quecksilber aus dem Hahn R ausfließen läßt. Sobald die alkalische Lösung in der Röhre *fe* aufzusteigen beginnt, schließt man den Hahn *r'* und bewirkt hierauf wieder die umgekehrte Bewegung, d. h. man läßt das Gas wieder, wie früher,

aus der Mefsröhre in den Arbeitsraum zurücktreten. Diese Operation hat zum Zwecke, die Wände der Glocke *fg* auf's Neue mit Kalilauge zu benetzen und das Gas der absorbirenden Wirkung einer neuen Kalischichte auszusetzen.

Man kann zwar diese Operation, wenn man es für passend hält, noch mehrmals wiederholen; wir haben indessen beobachtet, daß schon nach der zweiten Operation die Kohlensäure vollständig absorbirt war. Man treibt nun zum letztenmale das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre und schließt den Hahn *r'* in dem Momente, in welchem die Spitze der alkalischen Lösung die Marke σ erreicht. In der Röhre *ab* bringt man das Niveau des Quecksilbers wieder auf α , mißt den Höhenunterschied *h'* des Quecksilbers in den Röhren *ab* und *cd* und bemerkt sich den Barometerstand *H'*. Wir nehmen an, daß die Temperatur *t* des Wassers in dem Cylinder sich nicht verändert habe. Wäre dieß nicht der Fall, so würde man durch Zusatz von wenig kaltem oder warmem Wasser es bewerkstelligen. Man macht übrigens diese Temperatur durch Einblasen von Luft durch das Wasser in der ganzen Höhe des Cylinders gleichförmig.

Die Spannkraft des von Kohlensäure befreiten, trocknen Gases ist hiernach : $(H' + h' - f)$, folglich drückt $(H + h - f) - (H' + h' - f) = H - H' + h - h'$ die durch Absorption bewirkte Verminderung der Spannkraft aus und $\frac{H - H' + h - h'}{H + h - f}$ stellt die Kohlensäuremenge in dem trocken vorausgesetzten Gas dar.

Man muß jetzt die in dem übrigbleibenden Gas vorhandene Sauerstoffmenge bestimmen. Hierzu macht man den Arbeitsraum los und wäscht ihn wiederholt mit Wasser, trocknet ihn zuerst mit Fließpapier und hierauf durch Verbindung desselben mit einer Luftpumpe; endlich füllt man ihn vollständig mit Quecksilber an und verbindet ihn mit der Mefsröhre. Wenn die

Wanne V an dem höchsten Punct ihres Weges angelangt ist, läßt man Quecksilber aus dem Hahn R fließen, indem man jetzt vorsichtig die Hähne r und r' öffnet, läßt man das Quecksilber des Arbeitsraums in die Röhre ar fließen und schließt den Hahn r , sobald das Ende der Quecksilbersäule eine zweite Marke τ auf der verticalen Röhre erreicht hat. Man bringt das Quecksilber der Mefsröhre von Neuem in das Niveau α und bestimmt die Niveaudifferenz h'' , sowie den Barometerstand H'' ; $H'' + h'' - f$ stellt nun die Elasticität des trocknen Gases dar. Die Menge dieses Gases ist jetzt ein wenig kleiner, als sie bei der unmittelbar vorhergehenden Messung des kohlensäurefreien Gases gefunden wurde, weil eine kleine Menge (etwa $\frac{1}{1000}$) bei dem Abnehmen des Arbeitsraums verloren ging. Dieser geringe Verlust ist übrigens ohne Einfluss auf das Resultat der Analyse, da wir das Gas von Neuem messen.

Der Arbeitsraum wird nun wieder von der Mefsröhre losgemacht und das zur Verbrennung des Sauerstoffs bestimmte Wasserstoffgas hineingebracht; man treibt dieses Gas in die Mefsröhre, wobei man das absteigende Quecksilber an der Marke τ einhält. Das Niveau des Quecksilbers wird wieder auf α gebracht und der Unterschied der beiden Quecksilbersäulen h''' , sowie der Barometerstand H''' gemessen; $H''' + h''' - f$ ist hiernach die Spannkraft der Mischung von Wasserstoffgas mit dem zu analysirenden Gas. Da die Gase zur vollständigen Mischung einer gewissen Zeit bedürfen, kann man die Verbrennung nicht sogleich durch den electrischen Funken bewirken; man würde in den meisten Fällen, wie wir beobachtet haben, eine ungenaue Analyse erhalten. Man muß das Gas von Neuem in den Arbeitsraum treiben und selbst durch die Röhre hef etwas Quecksilber hineinfließen lassen, wodurch eine Bewegung des Gases verursacht wird. Endlich treibt man das Gemenge in die Mefsröhre zurück und läßt dieses Mal das Quecksilber die

enge Röhre *rha* vollständig anfüllen, damit das ganze Gasvolum der Verbrennung ausgesetzt sey.

Man läßt den electrischen Funken durchschlagen; nachdem man hierauf einen Ueberschuß an Druck in der Meßröhre *ab* herbeigeführt hat, öffnet man vorsichtig die Hähne *r, r'*, um die Quecksilbersäule der Röhre *ahr* zurückzutreiben: man hält sie ein, sobald sie die Marke τ berührt. Man mißt die Elasticität des übrigbleibenden Gases von Neuem, nachdem man das Quecksiber nach α eingestellt hat; $H'''' + h'''' - f$ ist diese Spannkraft. Folglich ist: $(H''' + h''' - f) - (H'''' + h'''' - f) = H''' - H'''' + h''' - h''''$ die Spannkraft des bei der Verbrennung verschwundenen Gasgemenges; $\frac{1}{2} (H''' - H'''' + h''' - h'')$ ist die Spannkraft des Sauerstoffgases, welches in dem trocknen Gas vorhanden war und $\frac{1}{2} \frac{H''' - H'''' + h''' - h''''}{H'' + h'' - f}$ drückt

die in dem kohlensäurefreien Gas enthaltene Sauerstoffmenge aus.

Es läßt sich hieraus die in dem ursprünglichen Gas enthaltene Sauerstoffmenge leicht ableiten.

Das von uns gewählte Beispiel genügt, um die Art unseres Operirens mit dem Apparate zu zeigen; die Manipulationen sind äußerst einfach und der Operirende kann sie ganz allein, ohne Hülfe nöthig zu haben, ausführen. Endlich geschieht die Ausführung so schnell, daß zu derjenigen, welche wir soeben beschrieben haben, weniger als $\frac{1}{2}$ Stunden genügen; der größte Theil dieser Zeit wird hierbei durch die Absorption der Kohlensäure und Reinigen der Glocke nach dieser Operation weggenommen. Eine Analyse von kohlensäurefreier Luft läßt sich in weniger als zwanzig Minuten ausführen.

Wir bemerken, daß bei diesem Verfahren man keiner Volumbestimmung bedarf, welche besondere Schwierigkeiten zeigt; das Volum des Gases bleibt stets dasselbe und man bestimmt nur die Spannkraft desselben.

Wir haben bei der Messung der Spannkraft der Gase uns

damit begnügt, direct auf den graduirten Röhren *cd ab*, die den Quecksilbersäulen entsprechenden Theilstriche abzulesen. Um die Fehler der Parallaxe zu vermeiden, wurden die Theilstriche mit einem horizontalen Fernrohr *LL'* abgelesen und die $\frac{1}{10}$ Millimeter mit dem Auge geschätzt. Die Genauigkeit war für unsere Zwecke hinreichend. Es ist aber einleuchtend, daß man durch Anwendung eines Kathetometers grössere Schärfe erhalten könnte.

Man kann sich desselben Apparates in anderer Weise bedienen: anstatt das Volum des Gases constant zu lassen und nur die Spannkraft zu messen, kann man auch umgekehrt verfahren, die Spannkraft constant lassen und das Volum messen. In diesem Falle muß die Röhre *ab* genau calibrirt seyn; diese Calibrirung läßt sich übrigens mit Leichtigkeit an dem vorgeordneten Apparate ausführen. Man braucht ihn hierzu nur vollständig mit Quecksilber anzufüllen, und indem man das Wasser bei constanter Temperatur erhält, läßt man das Quecksilber allmählig ausfließen, wobei der Hahn *R* die Stellung erhält, daß das Quecksilber der Röhre *ab* allein austritt; man wiegt das ausgeflossene Quecksilber und bemerkt sich den Theilstrich, an welchem jedesmal das Quecksilber in der Röhre *ab* stand.

Um den Grad der Genauigkeit, welche unser Apparat gestattet, beurtheilen zu können, haben wir sechs Analysen von atmosphärischer Luft, die in einer Flasche gesammelt und ihrer Kohlensäure beraubt war, angestellt. Wir verfahren wie oben angeführt, ohne die Spannkraft am Kathetometer zu messen; mit einem Worte, wir hielten die Bedingungen ein, unter welchen wir bei der Analyse der Respirationsgase verfahren wollten. In 100 Volumen Luft fanden wir das Volum des Sauerstoffs: 20,936; 20,940; 20,932; 20,960; 20,946; 20,941.

Der größte Unterschied beträgt 0,028; es ist dies eine

größere Genauigkeit, als bis jetzt nach den bekannten Methoden erreicht wurde *).

*) Wir können nicht umhin, hier an die noch nicht übertroffenen Resultate zu erinnern, welche Hr. Bunsen bei der eudiometrischen Analyse, nach dem von ihm auf einen hohen Grad der Vollkommenheit gebrachten Verfahren erhielt :

| | | I. Analyse | II. Analyse | |
|-------|-----------|------------|-------------|----------------------|
| 1846. | Januar 9 | 20,973 | 20,958 | Vol.: pC. Sauerstoff |
| " | " 18 | 20,928 | 20,901 | |
| " | " 20 | 20,923 | 20,927 | |
| " | " 22 | 20,919 | 20,880 | |
| " | " 24 | 20,921 | 20,943 | |
| " | " 26 | 20,927 | 20,934 | |
| " | " 28 | 20,928 | 20,911 | |
| " | " 30 | 20,889 | 20,892 | |
| " | Februar 1 | 20,840 | 20,871 | |
| " | " 3 | 20,925 | 20,940 | |
| " | " 5 | 20,937 | 20,952 | |
| " | " 8 | 20,953 | " | |

Die Apparate, welche Hr. Bunsen anwendet und die Methoden, nach welchen er bei der Analyse von Gasgemengen verfährt, sind im Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler im Artikel Eudiometrie (Bd. II, S. 1053) beschrieben; sie scheinen den Herren Regnault und Reiset ganz unbekannt geblieben zu seyn, indem sich sonst nicht erklärt, warum diese ausgezeichneten Forscher derselben nicht erwähnen.

Wir verweisen ferner auf folgende Abhandlungen, in welchen nach demselben Verfahren angestellte Gasanalysen mitgetheilt sind :

R. Bunsen, über die gasförmigen Producte des Hohofens und ihre Benutzung als Brennmaterial. Pogg. Annal. Bd. 46, S. 193.

Bunsen, über die Gichtgase des Kupferschieferofens zur Friedrichshütte bei Rotenburg. Pogg. Annal. Bd. 50, S. 81 und 637.

R. Bunsen und L. Playfair, Untersuchungen über den Proceß der Roheisenbereitung. Aus dem Report of the British Association for the advancement of Science for 1845, im Journ. f. pract. Chem. Bd. 42, S. 145.

Scheerer und Langberg, Unters. der Gichtgase eines Norweg. Hohofens. Pogg. Annal. Bd. 60, S. 489.

Frankland und Kolbe, über die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl. Diese Annal. Bd. 65, S. 269.

Kolbe, über die Electrolyse organischer Verbindungen. Diese Annal. Bd. 69, S. 257.

Frankland, über die Isolirung der organischen Radicale. Diese Annal. Bd. 71, S. 171. d. R.

Wir haben ferner eine Reihe von Untersuchungen angestellt, in der Absicht, die bei den eudiometrischen Analysen, je nach der Zusammensetzung des Gasgemenges, vorkommenden Fehlerquellen zu ermitteln und haben Mittel gesucht dieselben zu vermeiden.

Wir haben zuerst die Grenzen der Verpuffung bei Mischungen von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestimmt, in welchen eines oder das andere Gas vorwiegt, sowie die größten Abweichungen, welche in solchen Gemengen stattfinden können, ohne daß die eudiometrische Analyse ungenau werde.

Gay - Lussac und Humboldt haben sich schon damit beschäftigt (Journ. de Physique 1805). Sie bestimmten die bei der Entzündung im Eudiometer eintretende Volumverminderung verschiedener Mischungen von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. In einer Versuchsreihe, bei welcher Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden war, erhielten sie folgende Resultate :

| Wasserstoff | Sauerstoff | Verhältnifs zwischen dem Knall- gas und der ganzen Gasmenge | | |
|-------------|------------|--|------------|--------|
| | | beobachtete | berechnete | |
| | | Volumverminderung | | |
| 100 | 200 | 146 | 150 | 0,500 |
| 100 | 300 | 146 | 150 | 0,375 |
| 100 | 600 | 146 | 150 | 0,214 |
| 100 | 900 | 146 | 150 | 0,150 |
| 100 | 950 | 68 | 150 | 0,143 |
| 100 | 1000 | 55 | 150 | 0,136 |
| 100 | 1200 | 24 | 150 | 0,125 |
| 100 | 1400 | 14 | 150 | 0,100 |
| 100 | 1600 | 0 | 150 | 0,094. |

So lange das Volum des Knallgases nicht kleiner als 0,15 vom ganzen Volum geworden war, stimmt die berechnete Volumverminderung merklich mit der beobachteten überein; wenn dieses Volum zwischen 0,15 und 0,10 liegt, findet nur

eine theilweise Verbrennung Statt und die Menge, welche sich derselben entzieht, wird fortwährend gröfser; beträgt endlich das Volum des Knallgases weniger als 0,10 vom ganzen Volum, so findet keine Explosion mehr Statt.

Gay-Lussac und Humboldt erhielten beim Verbrennen von 100 Sauerstoff mit 200, 300; , 1000 Wasserstoff ähnliche Resultate.

Wir geben zuerst die Versúche, welche wir mit einem Ueberschufs von Wasserstoff anstellten. Man mufs sich erinnern, dafs bei unserem Verfahren das Volum des Gases constant bleibt und dafs wir die Menge desselben aus der Spannkraft ableiten.

Wir haben demnach nur diese mitzutheilen. Durch $\frac{F'}{F}$ bezeichnen wir das Verhältnifs zwischen der Spannkraft des Knallgases und der des ganzen Gases.

| Nro. des Versuchs | Wasserstoff | Sauerstoff | Sauerstoff, aus der Abnahme berechnet | Unterschied beider | $\frac{F'}{F}$ *) |
|-------------------|-------------|------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 719,87 | 141,58 | 140,93 | — 0,65 | 0,164 |
| 2 | 688,16 | 98,03 | 98,75 | + 0,72 | 0,142 |
| 3 | 712,70 | 69,09 | 67,72 | — 1,37 | 0,088 |
| 4 | 704,92 | 57,39 | keine Explosion | „ | 0,075 |
| 5 | 714,01 | 36,90 | „ „ | „ | 0,049. |

Aus diesen Versuchen sieht man, dafs, so lange $\frac{F'}{F}$ über 0,088 war, Explosion stattfand und die Verbrennung vollständig war; denn bei $\frac{F'}{F} = 0,088$ betrug der Verlust nur 1,37 MM $= 0,0017$ der ganzen Mischung. Bei den Werthen von $\frac{F'}{F}$, die kleiner als 0,075 waren, fand keine Explosion Statt. Also :

*) $\frac{F'}{F}$ drückt übrigens hier das Verhältnifs des ganzen Gases zum Sauerstoff (nicht Knallgas) aus; in Versuch 2) scheint dasselbe 0,125 statt 0,142 zu seyn. d. R.

Bei Mischungen von Wasserstoff und Sauerstoff, in welchen Wasserstoffgas überschüssig ist, fällt die Grenze der Explodirbarkeit merklich mit derjenigen überein, bei welcher die Analyse aufhört genau zu seyn.

Wir haben ähnliche Versuche mit Gemengen angestellt, in welchen Sauerstoff überschüssig war.

| Nro. des Versuchs | Sauerstoff | Wasserstoff | Wasserstoff, aus der Abnahme berechnet | Unterschied beider | $\frac{F'}{F}$ |
|-------------------|------------|-------------|--|--------------------|----------------|
| 1 | 712,3 | 161,7 | 161,6 | — 0,1 | 0,277 |
| 2 | 784,8 | 107,2 | 106,8 | — 0,4 | 0,180 |
| 3 | 802,3 | 99,7 | 99,9 | + 0,2 | 0,166 |
| 4 | 788,6 | 79,6 | 27,8 | — 51,8 | 0,137 |
| 5 | 791,3 | 52,4 | keine Explosion | „ | 0,093 |
| 5 b. | 791,3 | 85,9 | 36,7 | — 49,2 | 0,150 |
| 6 | 767,6 | 40,5 | keine Explosion | „ | 0,075 |
| 6 b. | 767,6 | 110,7 | 110,7 | 0 | 0,190 |
| 7 | 796,0 | 33,7 | keine Explosion | „ | 0,061 |
| 7 b. | 796,0 | 61,7 | 9,3 | — 52,4 | 0,108. |

So lange also $\frac{F'}{F}$ nicht kleiner war als 0,166, fand eine vollständige Verbrennung Statt; bei $\frac{F'}{F} = 0,150$ wurden blos 0,44 vom Wasserstoff verbrannt; bei $\frac{F'}{F} = 0,137$ entgingen 0,65 vom Wasserstoff der Verbrennung, und bei $\frac{F'}{F} = 0,108$ wurden 0,15 vom Wasserstoff verbrannt; fällt endlich der Werth von $\frac{F'}{F}$ unter 0,093, so findet bei dem Durchschlagen des electrischen Funkens keine Verpuffung und keine Raumverminderung Statt. Man kann also annehmen, *dafs mit unserem Apparate genaue Analysen erhalten werden, mag Sauerstoff oder Wasserstoff vorherrschen, so lange das Volum des vorhandenen Knallgases nicht weniger als 0,166 vom Volum der ganzen Mischung*

ausmacht, oder wenn das Volum des Wasserstoffs wenigstens 0,12 von dem des Sauerstoffs beträgt.

Man sieht, dass hierbei die Menge des Knallgases, für welche die Verbrennung nicht mehr vollständig ist und die, für welche keine Explosion mehr stattfindet, weit gröfser ist, als wenn Wasserstoff überschüssig ist. Die Gegenwart eines Sauerstoffüberschusses widerstrebt daher wirksamer der Verbrennung des Knallgases, als ein Ueberschufs von Wasserstoff.

Man sieht ferner aus den Versuchen, in welchen die Verbrennung vollständig war, dass man in dem Momente der Explosion keine Aufnahme von Sauerstoff durch das Quecksilber zu fürchten braucht. Diese Thatsache haben wir mit gröfserer Bestimmtheit noch in einer Versuchsreihe nachgewiesen, bei welcher wir in einem bekannten Sauerstoffvolum immer gröfser werdende Mengen von Knallgas, das durch den electrischen Strom erzeugt war, verbrannten: das Volum des Sauerstoffs wurde nach der Verbrennung immer unverändert gefunden.

Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, ob Kohlensäure sich der Verbrennung des Knallgases kräftiger widersetze, als Sauerstoffgas. Zu diesem Zwecke haben wir in unser Eudiometer ein beträchtliches Volum Kohlensäure gebracht, welchem wir allmählig immer gröfser werdende Mengen von Knallgas, welches durch eine electrische Batterie entwickelt wurde, zusetzten, bis das Durchschlagen des Funkens Verbrennung bewirkte. Wir erhielten folgende Resultate:

Versuch I.

Kohlensäure 797,0

| | | | |
|----------|-------|------------------------|---------------------------|
| Knallgas | 51,7 | $\frac{F'}{F} = 0,061$ | keine Explosion |
| + „ | 25,7 | „ = 0,089, | „ „ |
| + „ | 35,7 | „ = 0,126, | „ „ |
| + „ | 54,0 | „ = 0,176, | „ „ |
| + „ | 194,0 | „ = 0,267, | vollständige Verbrennung. |

Versuch II.

| | | | |
|-------------|-------|------------------------|-------------------------------|
| Kohlensäure | 823,7 | $\frac{F'}{F} = 0,180$ | keine Explosion |
| Knallgas | 181,5 | | |
| + " | 22,5 | $\frac{F'}{F} = 0,197$ | " " |
| + " | 27,9 | $\frac{F'}{F} = 0,219$ | " " |
| + " | 50,1 | $\frac{F'}{F} = 0,254$ | Explosion, nur 0,13 verbrannt |
| + " | 62,0 | $\frac{F'}{F} = 0,272$ | " 0,97 verbrannt. |

Damit das Knallgas vollständig verbrenne, im Falle es mit Kohlensäure vermischt ist, muss die Elasticität des Knallgases wenigstens 0,22 von der Elasticität des Gemenges betragen, oder sein Volum muss wenigstens 0,37 von dem der Kohlensäure seyn. Die theilweise Verbrennung beginnt erst, wenn $\frac{F'}{F}$ 0,22 übersteigt. Die Kohlensäure verhindert demnach wirksamer als der Sauerstoff die Verbrennung des Knallgases; denn bei Sauerstoff wird die Verbrennung schon vollständig, wenn $\frac{F'}{F}$ über 0,16 beträgt.

Da die Kohlensäure eine grössere Wärmecapacität als der Sauerstoff besitzt, so kann man das grössere Hinderniß, welches erstere der Verbrennung des Knallgases bietet, dieser Ursache zuschreiben; der zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in gleicher Weise beobachtete Unterschied lässt sich indessen auf diese Art nicht erklären, da beide Gase dieselbe specifische Wärme besitzen. Wahrscheinlich übt die Beweglichkeit des Gases einen bedeutenden Einfluss auf diese Erscheinung aus.

Wir haben den Einfluss zu bestimmen gesucht, welchen die Gegenwart einer grösseren oder geringeren Menge von Stickstoff oder atmosphärischer Luft auf die Verbrennlichkeit des Knallgases ausübt. In dieser Absicht haben wir zu einem grossen Luftvolum immer kleinere Mengen von Wasserstoff gebracht, bis keine Explosion mehr stattfand. Die Wasserstoffmenge war in allen Fällen zur vollständigen Verbrennung des Sauerstoffs der Luft unzureichend.

148 *Regnault und Reiset, chemische Untersuchungen*

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|
| Atmosph. Luft | 688,52 | 681,47 | 689,82 | 689,88 | 688,43 | 695,88 |
| Wasserstoff | 281,51 | 186,39 | 111,75 | 83,93 | 55,79 | 55,32 |
| h *) | 0,978 | 0,654 | 0,387 | 0,291 | 0,194 | 0,190 |
| $\frac{F'}{F}$ **) | 0,290 | 0,213 | 0,139 | 0,108 | 0,075 | 0,073 |
| Verbrannter Wasserstoff | 281,32 | 186,92 | 110,92 | 82,16 | 14,12 | 16,20 |
| Unterschied | — 0,19 | + 0,53 | — 0,83 | — 1,77 | — 41,67 | — 39,12. |

Wir ersehen aus diesen Versuchen, daß die Verbrennung vollständig war, so lange $\frac{F'}{F}$, d. h. das Verhältniß zwischen der Spannung des Wasserstoffs und derjenigen des ganzen Gases nicht unter 0,14 fiel, oder im Falle das Volum des Wasserstoffs nicht kleiner war als 0,17 von dem Volum der Luft. Es ist dieß dieselbe Grenze, welche wir für die Verbrennung von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoffgas gefunden haben, also *widersetzen sich Sauerstoff und Stickstoff gleich wirksam der Verbrennung des Knallgases.*

Durch Verbrennen von Knallgas, welches eine electrische Batterie lieferte, mit demselben Volum atmosphärischer Luft, wobei das Knallgas in immer kleiner werdender Menge angewandt wurde, bis die Verbrennung aufhörte, haben wir ganz ähnliche Resultate erhalten. Die Grenze, von welcher an die Verbrennung unvollständig wurde, haben wir gleich derjenigen des vorhergehenden Versuchs gefunden. In den Versuchen, in welchen die Verbrennung vollständig war, haben wir genau das ursprüngliche Luftvolum wieder erhalten; es fand keine

*) h bedeutet das Verhältniß des vorhandenen Wasserstoffs zu der zur Verbrennung des ganzen Sauerstoffs der Luft nöthigen Wasserstoffmenge.

**) $\frac{F'}{F}$ drückt hier das Verhältniß der Spannung des Wasserstoffs zu der des ganzen Gases aus.

Oxydation des Stickstoffs Statt, obgleich die Umstände, welche man zur Bildung von salpetersauren Producten gewöhnlich für günstig hält, vorhanden waren. Wir haben es daher für passend gehalten, die Umstände, unter welchen die Bildung solcher Producte stattfindet, aufzusuchen.

Bunsen und Kolbe *) haben vor einiger Zeit interessante Versuche über diesen Punct angestellt; sie verbrannten in einem constanten Luftvolum Knallgas in immer kleiner werdender Menge und erhielten dabei folgende Resultate :

| Luft | Knallgas | Rückstand | Luft | Knallgas | Rückstand |
|------|----------|-----------|------|----------|--------------------|
| 100 | 259,70 | 86,15 | 100 | 48,98 | 99,99 |
| 100 | 226,86 | 88,56 | 100 | 40,00 | 100,10 |
| 100 | 84,98 | 99,19 | 100 | 36,39 | 100,36 |
| 100 | 63,21 | 99,97 | 100 | 21,20 | 100,79 |
| | | | 100 | 11,00 | keine Verbrennung. |

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß die Verbrennung vollständig war, so lange das Knallgas einen größeren Theil als 0,40 oder einen kleineren Theil als 0,85 von dem Volum der Luft ausmachte. Betrug das Knallgas weniger als 0,40, so war die Volumverminderung zu klein; war das Knallgas endlich in einem größeren Verhältniß als 0,85 vorhanden, so fand wegen der Oxydation von Stickstoff eine zu große Volumverminderung Statt.

Bunsen hat nachgewiesen, daß in dem letzteren Falle sich salpetersaures Quecksilberoxydul bildet, wovon man zuweilen kleine, nadelförmige Krystalle an den Wänden des Eudiometers bemerkt. Zu ihrer Bildung ist eine hohe Temperatur, welche die Verflüchtigung einer gewissen Quecksilbermenge bewirkt, nothwendig, und aus diesem Grunde muß das Volumen des Knallgases beträchtlich seyn.

*) Diese Annalen Bd. LIX, S. 208.

Wir haben Bunsen's Versuche wiederholt und sind zu ähnlichen Resultaten gelangt; die Volumverminderung war richtig, so lange das Volum des Knallgases nicht 0,92 von dem der atmosphärischen Luft überstieg; bei größerer Menge von Knallgas bildeten sich salpetersaure Producte. Wir fanden ferner, daß sich wirklich salpetersaures Quecksilberoxydul unter diesen Umständen bildet. Nach wiederholter Detonation von Knallgas mit demselben Luftvolumen in den zur Bildung von salpetersauren Producten günstigsten Umständen, brachten wir etwas Wasser in das Eudiometer, um die Wände desselben zu waschen. Diese Lösung gab mit Kali einen schwarzen Niederschlag; auf einem Uhrglase verdampft hinterließ sie kleine weiße Krystalle, welche beim Erhitzen sich in ein rothes Pulver von Quecksilberoxyd verwandelten.

Es ist daher wichtig, sobald man ein Gemenge von Knallgas mit atmosphärischer Luft verbrennen will, sich in den angegebenen Grenzen zu halten; es ist dies leicht, da die Grenzen, innerhalb deren die Analysen genau sind, weit von einander liegen.

Es schien uns wahrscheinlich, daß der innere Durchmesser des Eudiometers auf die Grenzen der vollständigen Verbrennbarkeit des Knallgases von Einfluß seyn möchte. Die Röhre unseres gewöhnlichen Eudiometers hat 16 Millimeter inneren Durchmesser; wir wollten uns überzeugen, ob die Grenzen der Verbrennbarkeit für eine Röhre von 7 MM Durchmesser dieselben blieben. Wir ließen in dieser Röhre, welche die Röhre ab unseres Eudiometers vertrat, atmosphärische Luft mit immer größeren Mengen Knallgas verbrennen.

| | I. | II. | III. | IV. |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Atmosph. Luft | 806,6 | 806,6 | 784,0 | 782,7 |
| Knallgas | 183,0 | 366,6 | 281,1 | 230,2 |
| $\frac{F'}{F}$ | 0,185 | 0,312 | 0,264 | 0,226 |

Keine Vollständige Vollständige Vollständige
Explosion Verbrennung Verbrennung Verbrennung.

Der kleinste Werth von $\frac{F'}{F}$, für welchen die Verbrennung noch vollständig ist, kann sich wenig von 0,21 entfernen. Bei $\frac{F'}{F} = 0,185$ fand keine Explosion Statt, während in dem Eudiometer von 16 MM Durchmesser dies der Fall gewesen wäre. Die Verbrennung findet demnach in einer engen Röhre schwieriger als in einer weiteren Statt. Die Thatsache zeigte sich noch deutlicher, wenn Knallgas mit Kohlensäure gemengt wurde.

| Kohlensäure | Knallgas | $\frac{F'}{F}$ | Resultat |
|-------------|----------|----------------|---------------------------|
| 726,6 | 276,8 | 0,275, | keine Explosion |
| 726,6 | 380,1 | 0,343, | vollständige Verbrennung. |

In der weiteren Röhre wäre schon bei $\frac{F'}{F} = 0,267$ eine vollständige Verbrennung eingetreten.

Wenn man ein Gemenge von Wasserstoff, Sauerstoff oder atmosphärischer Luft mit Kohlensäure verbrennt und ist Wasserstoff im Ueberschuß vorhanden, so wird stets ein Theil der Kohlensäure in Kohlenoxyd übergeführt. Diese Thatsache ergibt sich aus folgenden Versuchen, bei welchen ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff mit Knallgas vermischt und durch den electrischen Funken entzündet wurde.

| | Kohlensäure | Wasserstoff | Volumverminderung | Kohlensäure im Rückstand |
|------|-------------|-------------|-------------------|-----------------------------|
| I. | 47,4 | 52,6 | 28,6 | 19,0 |
| II. | 47,4 | 52,6 | 26,7 | 20,8 |
| III. | 19,3 | 80,7 | 16,1 | 3,2. |

Will man daher die in einer kohlenensäurehaltigen Luft enthaltene Sauerstoffmenge bestimmen, so ist es durchaus nothwendig, die Kohlensäure zuvor durch Kali wegzunehmen.

Läßt man umgekehrt ein Gemenge von Sauerstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgas bei Gegenwart von Kohlenoxydgas verbrennen, so wird stets ein Theil des letzteren Gases in

Kohlensäure übergeführt; je geringer der Ueberschufs an Wasserstoff ist, um so gröfser ist die Menge der gebildeten Kohlensäure. Diese Thatsache ergibt sich aus folgenden Versuchen :

| | I. *) | II. *) | III. | IV. |
|---|--------|--------|--------|-------|
| Sauerstoff | 137,57 | 137,71 | 260,00 | 294,8 |
| Stickstoff | 519,07 | 519,63 | „ | „ |
| Wasserstoff | 475,6 | 511,40 | 873,05 | 525,2 |
| Kohlenoxyd | 233,3 | 204,40 | 230,50 | 781,4 |
| Volumverminderung nach Verbrennung | 364,2 | 376,3 | 734,7 | 646,7 |
| Durch Kali absorbirte CO ₂ | 46,2 | 39,4 | 50,5 | 242,6 |

Folglich :

| | | | | |
|---|-------|--------|-------|---------|
| Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden | 113,7 | 118,87 | 233,1 | 175,13 |
| Sauerstoff mit Kohlenoxyd verbunden | 23,1 | 19,70 | 25,3 | 121,30 |
| Summe des Sauerstoffs . . | 136,8 | 138,57 | 258,4 | 296,43. |

Man sieht, dafs trotz des überschüssigen Wasserstoffs in sämtlichen Versuchen ein Theil des Kohlenoxyds in Kohlensäure verwandelt wurde, und zwar um so mehr, je mehr Kohlenoxyd vorhanden war.

Unser Apparat eignete sich sehr zur Untersuchung, ob die Grenzen der Verbrennbarkeit eines Gasgemenges weiter sind, wenn dasselbe einem gröfseren oder geringeren Druck ausgesetzt ist. Indem wir ein Gemenge, das unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre nicht detonirt hatte, dessen Zusammensetzung sich aber der Grenze, bei welcher dieses Gemenge durch den electrischen Funken sich entzünden läfst, sehr näherte, einem Druck von $\frac{1}{2}$ oder 2 Atmosphären aussetzten, gelang es uns nicht, dasselbe zu verbrennen. Durch Zusatz einer geringen Menge des mangelnden Gases erhielten wir bei $\frac{1}{2}$, 1 oder 2

*) In den beiden ersten Versuchen wurde atmosphärische Luft angewandt.

Atmosphären in gleicher Weise die Detonation. Dieser Versuch entscheidet nicht, daß die Verbrennbarkeit eines Gasgemenges für jeden beliebigen Druck *genau* an denselben Grenzen aufhört; er zeigt nur, daß diese Grenze *nahezu* dieselbe ist. Für die Eudiometrie war uns nur dieser Punct wichtig.

Anwendung von Absorptionsmitteln.

Häufig lassen sich mit Vortheil absorbirende Mittel bei der Analyse von Gasgemengen anwenden.

Die Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge geschieht in unserem Apparate leicht und sehr genau; die einzige Vorsichtsmaßregel, welche man anwenden muß, besteht darin: in den Arbeitsraum nur eine kleine Menge concentrirter Kalilauge zu bringen, damit dieselbe nicht eine merkliche Menge des übrigbleibenden Gases auflöse. Man thut gut daran, zwei- oder dreimal das Gas aus dem Arbeitsraum in die Meßröhre zu treiben, damit die Wände des Arbeitsraums von einer sehr wirksamen Alkalilösung befeuchtet werden.

Wir haben alle Absorptionsmittel für Sauerstoff, welche bis jetzt vorgeschlagen wurden, versucht. Phosphor absorbiert den Sauerstoff bei niedriger Temperatur sehr langsam. Die Absorption ist häufig nach mehreren Tagen noch nicht vollendet; um sie zu beschleunigen, setzt man die Röhre gegen Ende des Versuchs den Sonnenstrahlen aus. Bringt man eine kleine Phosphorkugel in ein sauerstofffreies Gas, welches in einer mit Kalilauge innen befeuchteten Glocke sich befindet, so bemerkt man constant eine Volumvermehrung des Gases. Dieses rührt wahrscheinlich daher, daß der Phosphor in Berührung mit der alkalischen Lösung unterphosphorigsaures Kali bildet, wobei sich Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff entwickelt. Diese Fehlerquelle mußte bei den Analysen nach den älteren Methoden häufig eintreten.

Die alkalischen Schwefelmetalle, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze absorbiren den Sauerstoff mit solcher Langsamkeit, daß es unmöglich ist, sich derselben bei der Analyse zu bedienen. Man braucht ein bedeutendes Volum der absorbirenden Flüssigkeit und wenn man dieselbe anhaltend fortwirken läßt, erhält man häufig eine größere Absorption, als dem in dem Gasgemenge enthaltenen Sauerstoff entspricht.

Das mit Stickoxyd gesättigte schwefelsaure Eisenoxydul absorbirt den Sauerstoff zwar schneller, liefert aber keine genauen Resultate. Nach beendigter Absorption muß man das Gas von Neuem mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Berührung bringen, um das Stickoxydgas zu absorbiren, welches die erste Lösung abgegeben haben konnte. Das Gas kommt daher mit beträchtlichen Mengen von Flüssigkeit in Berührung und es ist immer zu befürchten, daß die Zusammensetzung desselben durch ein von der Lösung absorbirtes oder entwickeltes Gas verändert werde.

Eisenoxydulhydrat in einer alkalischen Flüssigkeit suspendirt, absorbirt rasch den Sauerstoff. Zur Anwendung dieses Mittels in unserem Apparate bringen wir in den Arbeitsraum mehrere enge, an beiden Enden offene Röhren und hierauf 1–2 Cubiccentimeter der Flüssigkeit. Treibt man hierauf das Gas in den Arbeitsraum, so kommt es mit einer großen absorbirenden Fläche in Berührung, weil die Röhrenwände mit Eisenoxydul bedeckt bleiben. Man kann auch die inneren Röhren entbehren und sich mit häufigem Schütteln der von dem Apparate losgemachten Röhre des Arbeitsraums begnügen; aber in diesem Falle giebt die zähe Flüssigkeit häufig Schaum und man muß lange Zeit warten, bis dieser verschwunden ist.

Auch das in Ammoniak gelöste Kupferchlorür und das schwefligsaure Kupferoxydul – Ammoniak absorbiren den Sauerstoff sehr schnell. Man muß die Röhre, welche das Gas und das Absorptionsmittel enthält, häufig schütteln. Das Gas enthält

hierauf nothwendig etwas Ammoniak und man ist genöthigt, bevor man dasselbe in die Mefsröhre bringt, es in einen zweiten Arbeitsraum, welcher einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure enthält, überzuführen. Man kann sich auch der von Ettling *) erfundenen Gaspipetten bedienen. In eine dieser mit Quecksilber gefüllten Pipetten bringt man das Absorptionsmittel und saugt hierauf das Gas aus dem Arbeitsraum in die Pipette ein. Man schüttelt wiederholt und läßt das Gas in der Pipette, bis die Absorption des Sauerstoffs vollständig ist; hierauf treibt man das Gas wieder in den Arbeitsraum, in welchen man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure gebracht hat.

Die Anwendung von Absorptionsmitteln bei der Gasanalyse zeigt eine nicht immer leicht zu vermeidende Fehlerquelle. Da man genöthigt ist, ein bedeutendes Volum anzuwenden, so muß man stets befürchten, daß die Flüssigkeit die Zusammensetzung des rückständigen Gases verändere, weil sie kleine Gasmengen aufnimmt oder ausgiebt. Bedient man sich derselben nur zur Analyse der Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, so ist dieser Fehler weniger zu befürchten, im Falle man nur Sorge trägt, in den Apparat eine Lösung von Kupferchlorür zu bringen, welche lange Zeit in Berührung mit einer Atmosphäre von reinem Stickstoff sich befand; diese Bedingung erfüllt sich von selbst, wenn man die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, welche man nicht sehr häufig öffnet. Dieses würde aber nicht mehr stattfinden, wenn der Gasrückstand noch andere Gase außer Stickstoff enthielte.

Die Luftanalyse durch Absorptionsmittel nahm in unserem Apparate immer viel mehr Zeit weg, als die Verbrennung mit Wasserstoff. Um der Genauigkeit der Analyse versichert zu seyn, ist es nothwendig zu versuchen, ob durch eine lange

*) Diese Annalen Bd. LIII, S. 141.

Berührung mit dem Absorptionsmittel das Gas keine neue Volumverminderung erleidet. Die Verbrennung mit Wasserstoff ist im Gegentheil immer sogleich vollendet, im Falle man Sorge trug, die Gase gut zu vermengen, indem man sie zweimal aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre trieb, und wenn das Verhältniß des brennbaren Gases im Verhältniß zur ganzen Mischung innerhalb der von uns oben ermittelten Grenzen blieb; dieß würde man außerdem leicht bei beendigter Analyse erkennen.

In einigen speciellen Fällen, welche wir später angeben werden, kann man sich der Verbrennung nicht bedienen, und man muß bei der Bestimmung des Sauerstoffs zu Absorptionsmitteln seine Zuflucht nehmen.

Schwefligsaures Gas wird von Kali absorbirt; ist dasselbe mit Kohlensäure vermengt, so kann man die Gasanalyse mittelst Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd bewerkstelligen, welche nur die schweflige Säure absorbiren. Zu diesem Zwecke bringt man die mit etwas Wasser angerührten Oxyde auf einen Stiel von Porcellan, woran sie fest haften, führt den auf diese Weise mit feuchtem Oxyd behafteten Stiel in den Arbeitsraum ein und läßt ihn bis zur vollendeten Absorption darin verweilen. Die Trennung beider Gase geschieht noch leichter mittelst einer concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kali, welche mit Schwefelsäure versetzt ist und nur die schweflige Säure absorbirt.

Cyngas wird von Kali sogleich absorbirt; es wird auch von feuchtem Quecksilberoxyd aufgenommen, aber nur sehr langsam.

Schwefelwasserstoff läßt man von einer kleinen Menge einer Lösung von Kupfervitriol oder von essigsaurem Bleioxyd absorbiren.

Oelbildendes Gas wird von rauchender Schwefelsäure, welche stark mit wasserfreier Schwefelsäure versetzt ist, absorbirt. Man bereitet sich diese Lösung, indem man ein wenig

concentrirte Schwefelsäure in eine Röhre gießt, in welcher man wasserfreie Schwefelsäure condensirt hat. Man kann eine kleine Menge dieser rauchenden Säure mittelst einer gekrümmten Pipette in den Arbeitsraum, in welchem sich das Gas befindet, einbringen; aber alsdann wird das Quecksilber angegriffen und schweflige Säure entwickelt. Es ist besser, ein Stück Platinschwamm oder Coaks, welches man an einem Platindraht befestigt hat, damit zu tränken und dieses in das Gas einzuführen. In allen Fällen muß man das Gas, bevor man es in die Meßröhre treibt, in einer zweiten Röhre mit einer alkalischen Flüssigkeit in Berührung bringen. Auch ist es wesentlich, daß das mit rauchender Schwefelsäure zu behandelnde Gas keinen Sauerstoff mehr enthalte; denn das Quecksilber könnte in Berührung mit der Säure leicht einen Theil dieses Gases absorbiren. Dieses Verfahren kann dazu dienen, das ölbildende Gas von dem Sumpfgas zu trennen, aber es besitzt geringe Schärfe, weil die vollständige Absorption des ersteren Gases viel Zeit erfordert.

Die Methoden mittelst Absorption lassen sich mit Nutzen mit dem Verfahren durch Verbrennung bei der Gasanalyse verbinden; man muß sie indessen mit vieler Umsicht anwenden, indem sie leicht zu Irrthümern verleiten können, im Falle das zu bestimmende Gas in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Anwendung der vorhergehenden Methoden auf die Analyse einiger Gasmenge.

Wir werden immer voraussetzen, daß diese Gemenge vorgängig mittelst Kalilauge von Kohlensäure befreit wurden.

Mischung von Sauerstoff und Stickstoff. Die Analyse dieser Gemenge geschieht durch Verbrennung in unserem Eudiometer, indem wir auf die Seite 138 angegebene Weise verfahren. Wir werden uns nur an zwei extremen Fällen aufhalten :

- 1) Wenn das Gemenge sehr wenig Sauerstoff enthält.
- 2) Wenn im Gegentheil sehr wenig Stickstoff darin ist.

Wenn das Gemenge sehr wenig Sauerstoff enthält, findet nach dem Hinzubringen von überschüssigem Wasserstoff durch den electrischen Funken keine, oder nur eine unvollständige Verbrennung Statt. Man setzt alsdann eine gewisse Menge Knallgas, welches mittelst des electrischen Stroms entwickelt wird, zu, und nachdem es auf die angeführte Weise innig gemischt ist, läßt man den Funken durchschlagen; die Verbrennung findet vollständig Statt und die Volumverminderung der Mischung giebt die Summe des in Verbindung getretenen Sauerstoffs und Wasserstoffs an; $\frac{1}{2}$ hiervon ist Sauerstoff, $\frac{1}{2}$ Wasserstoff. Man hat das hinzugebrachte Knallgas nicht in Rechnung zu bringen, weil es bei der Verbrennung vollständig verschwindet. Es ist ferner einleuchtend, daß man sich immer versichern muß, ob die zugefügte Wasserstoffmenge mehr als $\frac{1}{2}$ von dem verschwundenen Gasvolum beträgt; wäre dieses nämlich nicht der Fall, so könnte in dem rückständigen Gas noch Sauerstoff vorhanden seyn.

Zur Darstellung des Knallgases bringen wir frisch ausgekooktes, mit wenig Schwefelsäure angesäuertes Wasser in eine weite, am einen Ende verschlossene Röhre; wir tauchen in dieses Wasser zwei Platinplatten, welche an den beiden, die electrische Kette schließenden Drähten befestigt sind, die durch den Stopfen der Röhre gehen. Dieselbe Röhre besitzt eine Ableitungsröhre, mittelst deren man das Gas in einer Quecksilberwanne auffangen kann. Vier Bunsen'sche Paare genügen bei mittlerer Stärke zur reichlichen Gasentwicklung. Man läßt das Gas während mehrerer Stunden durch das Quecksilber hindurch verloren gehen, damit man sicher sey, daß das Wasser beide Gase in dem Verhältniß aufgelöst enthalte, in welchem dieß in einer Atmosphäre von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff stattfindet. Man fängt hierauf das Gas in Glocken auf. Bevor man dasselbe anwendet, muß man sich versichern, daß es beim Verbrennen keinen Rückstand hinterläßt. Zu diesem

Zwecke mißt man in dem Eudiometer genau ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft, bringt zu demselben ein nahezu gleiches Volum des Knallgases und läßt, nachdem man die vollständige Mischung bewerkstelligt hat, den electricen Funken durchschlagen. Enthält das von der electricen Batterie geföhrte Gas die beiden Gase genau in dem Verhältniß, in welchem sie Wasser bilden, so muß die atmosphärische Luft nach der Verbrennung genau das ursprüngliche Volum einnehmen.

Enthält das Gemenge im Gegentheil viel Sauerstoff, so geschieht die Verbrennung immer leicht und die Analyse ist genau, vorausgesetzt, daß man einen Ueberschuß von Wasserstoff zugesetzt hat. Wenn man aber die Zusammensetzung des Gases nicht annähernd kennt, so kommt es zuweilen vor, daß man eine so große Menge von Wasserstoff zuzusetzen genöthigt ist, daß man dieselbe nicht mehr messen kann, wenn man das Gas auf das nämliche Volum bringt, weil die das Gleichgewicht haltende Quecksilbersäule das obere Ende der Röhre *cd* übersteigen würde. Es ist wahr, man könnte diesen Uebelstand durch die Analyse einer kleineren Gasmenge vermeiden, aber man kann dieselbe fortsetzen, indem man das mit Wasserstoff gemengte Gas auf ein tiefer liegendes Merkzeichen γ eintreten läßt. Man läßt hierauf den Funken durchschlagen, nachdem man zuvor das Gas nahezu mit dem äußeren Druck in's Gleichgewicht gebracht hat und mißt die Elasticität des Rückstandes entweder in dem Niveau α , oder in dem Niveau γ . Durch Rechnung kann man leicht, nachdem man mit dem Apparate eine neue Messung angestellt hat, die Elasticitäten der Gas-mengen bestimmen, welche stattfinden würden, im Falle statt auf dem Niveau γ , die Gase stets auf dem Niveau α geblieben wären. Es kommt häufig vor, daß der bei der Verbrennung verbleibende Gasrückstand, sowohl auf dem Niveau α als auf γ eingestellt, mittelst der Röhre *cd* meßbare Elasticitäten besitzt. Verhielte es sich nicht so, so würde man einen Theil des Gases

austreiben und etwas atmosphärische Luft eintreten lassen, damit diese Bedingung erfüllt sey. Es seyen H' und H'' die demselben Gas an den Merkzeichen α und γ zukommenden Elasticitäten; H die Spannkraft der Mischung des Gases mit Wasserstoff, welche an dem Merkzeichen γ eingestellt werden mußte; x die Elasticität, welche dieses Gas an dem Merkzeichen α zeigen würde; man hat offenbar $x = H \cdot \frac{H'}{H''}$. Häufig be-

gegnet man dem umgekehrten Mifsstand: der Rückstand ist zu gering, um an dem Merkzeichen α gemessen werden zu können; man mißt ihn in diesem Falle an einem höheren Merkzeichen und bestimmt durch eine der vorhergehenden ähnliche Rechnung die dem Gas an dem Merkzeichen α zukommende Elasticität.

Diese Schwierigkeit läßt sich noch auf andere Weise umgehen. Nachdem man den zu kleinen Rückstand in den Arbeitsraum zurückgebracht hat, bringt man in die Mefsröhre eine gewisse Menge Luft, deren Spannkraft an dem Merkzeichen α man genau mißt; hierauf treibt man das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre zurück und bestimmt die dadurch bewirkte Zunahme der Elasticität.

Im Falle die in der Mischung enthaltene Stickstoffmenge sehr gering ist und man keinen großen Ueberschuß an Wasserstoff zugesetzt hat, so kann es geschehen, daß der Rückstand der Verbrennung nur gemessen werden kann; wenn er auf ein sehr kleines Volum gebracht wird. In diesem Falle ist es, wenn man eine große Genauigkeit erreichen will, passend, diese Analyse nur als annähernd zu betrachten und eine neue anzustellen, in welcher man eine größere Menge von Wasserstoff anwendet.

Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff. Zur Analyse desselben verbrennt man es in dem Eudiometer mit überschüssigem Sauerstoff; das Volum des Wasserstoffs beträgt $\frac{1}{2}$ von

dem verschwundenen Volum. Es ist nothwendig Acht zu haben, daß das Volum des Knallgases nicht mehr als 0,8 von dem nach der Verbrennung bleibenden Gas ausmache, weil sich sonst salpetersaures Quecksilberoxydul bilden würde (S. 149). Dieser Umstand läßt sich durch Vermehrung der Sauerstoffmenge immer leicht vermeiden, da ein Ueberschuß hiervon der Genauigkeit der Analyse nicht schadet. Man kann auch die Verbrennung zweimal machen. Man setzt zuerst eine unzureichende Menge von Sauerstoff zu, die man genau mißt, läßt den Funken durchschlagen und mißt den Rückstand. Man bringt nun Sauerstoff im Ueberschuß hinzu, mißt ihn genau und wiederholt die Verbrennung. Es ist immer passend in dieser Weise zu verfahren, wenn das Gas nur sehr wenig Stickstoff enthält, weil man in diesem Falle genöthigt ist, einen großen Ueberschuß an Sauerstoff zuzusetzen, um den Rückstand nach der Verbrennung messen zu können. Um den Rückstand zu vermehren, kann man auch dem zu analysirenden Gemenge atmosphärische Luft beimischen, die man genau mißt; hierauf Sauerstoff, um einen Ueberschuß von diesem Gas zu haben.

Ist im Gegentheil die Menge des Wasserstoffs sehr gering, so erhält man nach dem Zufügen von Sauerstoff ein nicht explodirbares Gemenge. Um eine vollständige Verbrennung zu erhalten, setzt man Knallgas zu.

Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff. Nachdem man die Gase im Eudiometer gemessen hat, läßt man den Funken durchschlagen; $\frac{3}{4}$ von dem verschwundenen Volum sind Wasserstoff, $\frac{1}{4}$ Sauerstoff. Das rückständige Gas ist Wasserstoff oder Sauerstoff und man braucht daher nur die Natur desselben zu bestimmen. Wäre dieser Rückstand zu klein, als daß man ihn messen könnte, so müßte man, nachdem man die Natur desselben bestimmt hat, eine zweite Analyse machen, wobei man der Mischung einen Ueberschuß des einen oder des anderen Gases zusetzen würde, um den Rückstand genau zu messen,

oder man könnte den (S. 159) beschriebenen Kunstgriff anwenden.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Diese Mischung wird wie die vorhergehende analysirt, mit dem Unterschiede, daß nach der ersten Verbrennung und nachdem man sich versichert hat, ob Sauerstoff oder Wasserstoff im Rückstande geblieben ist, man einen Ueberschuß des fehlenden Gases hinzubringt und von Neuem verbrennt, wobei, wenn es nöthig ist, Knallgas zugesetzt wird. Man wendet ferner dieselben Vorsichtsmafsregeln, wie bei der Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff an und muß außerdem Acht haben, daß das Volum des Knallgases nie mehr als 0,8 von dem nach der Verbrennung bleibenden Rückstande bilde; sonst wird Stickstoff oxydirt. Man kann diesen Uebelstand durch Zusatz einer gewissen Menge atmosphärischer Luft, die man in Rechnung bringt, stets vermeiden.

Gemenge von Sauerstoff und Kohlenoxyd. Man läßt den electrischen Funken durchschlagen und mißt den Rückstand, welchen man hierauf in den Arbeitsraum zurücktreibt, worin durch Kalilauge die gebildete Kohlensäure absorbirt wird. Es braucht nun 1 Vol. Kohlenoxyd, $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff zur Bildung von 1 Vol. Kohlensäure. Das gesuchte Volum des Kohlenoxyds ist daher genau gleich dem Volum der entstandenen Kohlensäure; auch ist dasselbe doppelt so groß, als die durch Verbrennung bewirkte Volumverminderung. Ist die Menge des Kohlenoxyds nur klein, so findet eine unvollständige oder gar keine Verbrennung Statt; man muß alsdann Knallgas zusetzen. Der Zusatz dieses Gases ist in allen Fällen nützlich, weil die beim Verbrennen des Kohlenoxyds entwickelte Wärme nicht sehr groß ist, wodurch die Verbrennung häufig unvollständig wird.

Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxydgas. Man setzt zu diesem einen Ueberschuß von Sauerstoff, den man genau mißt,

hierauf Knallgas und läßt detoniren; das Volum des Kohlenoxydgases ist das doppelte des bei der Verbrennung verschwundenen Volums, und gleich dem Volum der gebildeten Kohlensäure, welche man durch Absorption mittelst Kali genau bestimmt. Man muß hierbei nur Acht haben, daß das brennbare Gas im Verhältniß zu dem unveränderlichen Gas nicht in so großer Menge vorhanden sey, daß Stickstoff oxydirt werden könnte. Dieser Uebelstand ist nicht wohl zu fürchten, ausgenommen, wenn man viel Knallgas zugesetzt hat, weil nur dann die Temperatur genug steigt, um eine reichliche Verflüchtigung von Quecksilber zu bewirken. Man vermeidet dies in allen Fällen durch Zufügen einer passenden Menge atmosphärischer Luft, welche man bei der Berechnung berücksichtigt.

Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Zu einem Volum einer derartigen Mischung setzt man etwas mehr als ein Volum Sauerstoff, läßt detoniren und bemerkt sich die Volumverminderung m ; endlich nimmt man die Kohlensäure durch Kali weg. Es sey n das Volum der hierbei gefundenen Kohlensäure, x die Menge von Wasserstoff, z die von Kohlenoxydgas. Der Wasserstoff verzehrt beim Verbrennen sein halbes Volum Sauerstoff, wegen der Verbrennung des Wasserstoffs findet also eine Volumverminderung von $\frac{1}{2} x$ Statt; Kohlenoxyd verbraucht sein halbes Volum Sauerstoff und erzeugt sein gleiches Volum Kohlensäure; die durch dieses Gas bewirkte Volumabnahme beträgt also $\frac{1}{2} z$; man hat hiernach :

$$\frac{1}{2} x + \frac{1}{2} z = m; z = n; \text{ folglich } x = \frac{2m - n}{3}.$$

Man muß eine beträchtliche Menge von Sauerstoff zusetzen, damit nach der Explosion noch eine zur genauen Messung hinreichende Gasmenge vorhanden sey. Enthielte das ursprüngliche Gemenge sehr wenig Wasserstoff, so thäte man gut daran, nach der Verbrennung Knallgas einzubringen und nochmals

detoniren zu lassen, um der vollständigen Verbrennung des Kohlenoxydgases sicher zu seyn.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Enthält diese Mischung viel Stickstoff, wenig Kohlenoxyd und eine zur Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlensäure mehr als hinreichende Sauerstoffmenge, so bringt man Knallgas hinzu und läßt detoniren. Es sey m die durch die Verbrennung bewirkte Volumabnahme; man bestimmt das Volum n der gebildeten Kohlensäure. Ist nun V das ursprüngliche Gasvolum, y das Volum des Sauerstoffs, z das des Kohlenoxyds, u das des Stickstoffs, so hat man zuerst folgende zwei Gleichungen :

$$z = n; \frac{z}{2} = m; \text{ folglich } n = 2 m,$$

welche beide für z denselben Werth geben müssen; woraus sich ergeben wird, daß wirklich Kohlenoxyd im Gemenge vorhanden war.

Man bringt nun einen Ueberschuß von Wasserstoff und wenn man annimmt, daß wenig Sauerstoff übrig blieb, eine gewisse Menge Knallgas hinzu; es sey m' die durch Verbrennung bewirkte neue Volumabnahme; es ist nun :

$$y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3}; u = V - y - z = V - \frac{3}{2} n - \frac{m'}{3}.$$

Wenn im Verhältniß zum Sauerstoff mehr Kohlenoxyd vorhanden ist, so setzt man sogleich einen Ueberschuß von Sauerstoff a zu und erhält dadurch, wenn dieselben Bezeichnungen beibehalten werden :

$$z = n; z = 2 m; y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3} - a; u = V - 3m - \frac{m'}{3} + a.$$

Wenn der Stickstoff in sehr kleiner Menge vorhanden ist, so müßte man, im Falle Kohlenoxyd vorherrscht, bei der ersten Verbrennung eine große Menge von Sauerstoff zusetzen und bei der zweiten Verbrennung einen großen Ueberschuß an Wasserstoff, damit nach jeder derselben ein mittelst des Appa-

rates genau meßbarer Rückstand bliebe. Scheint eine oder die andere Verbrennung schwach zu seyn, so muß man Knallgas zusetzen und sich überzeugen, daß durch eine neue Explosion das Volum sich nicht ändert.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd. Bei dieser Mischung können sich verschiedene Fälle darbieten, je nachdem das eine oder das andere Gas vorwiegt. Wir nehmen zuerst an, daß der Sauerstoff in größerer Menge vorhanden ist, als Wasserstoff und Kohlenoxyd zur vollständigen Verbrennung bedürfen; man verbrennt unmittelbar durch den Funken, im Falle die brennbare Mischung im Verhältniß zur nicht brennbaren in ansehnlicher Menge vorhanden ist; wäre dieß nicht der Fall, so würde man vorher Knallgas zusetzen. Es sey m das bei der Explosion verschwundene Gasvolum, x das Volum des Wasserstoffs; behalten wir endlich für die anderen Gase dieselben Bezeichnungen wie oben bei, so ist: $m = \frac{2}{3}x + \frac{1}{2}z$. Man nimmt die Kohlensäure durch Kali weg; es verschwindet das Volum n ; es ist nun $z = n$. Jetzt bringt man einen Ueberschuß von Wasserstoff hinzu, läßt detoniren und beobachtet die neue Volumabnahme m' ; woraus:

$$y = \frac{m'}{3} + \frac{z}{2} + \frac{x}{2}; \text{ endlich } u = V - x - y - z.$$

Hieraus ergibt sich:

$$x = \frac{2m - n}{3}; y = \frac{m + m' + n}{3}; z = n; u = V - \frac{3m + m' + 3n}{3}.$$

Die Menge u kann man controliren, indem man den letzten Gasrückstand, welcher nur Sauerstoff und Stickstoff enthält, mit einem Ueberschuß von Wasserstoff detoniren läßt *).

Im Falle die Menge des Sauerstoffs zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenoxyds nicht ausreicht, so setzt man eine gewisse Menge a davon zu und betrachtet nun

*) Hier scheint Sauerstoff und Wasserstoff verwechselt zu seyn. d. R.

das neue Gemenge als dasjenige, um dessen Analyse es sich handle; die Gleichungen des vorhergehenden Falles lassen sich daher anwenden und man braucht zu Ende der Analyse von dem Sauerstoff y nur die zugesetzte Menge α abzuziehen.

Ist endlich der Stickstoff in sehr kleiner Menge vorhanden, so verfährt man in der nämlichen Weise; es reicht hin, vor jeder Verbrennung einen ziemlich grossen Ueberschuss des Gases zuzusetzen, welches übrig bleibt, damit dieser Rückstand hinreichend gross ist, um genau und leicht in dem Apparate gemessen werden zu können. Man kann in diesem Falle auch eine gewisse Menge atmosphärische Luft zusetzen, die man bei dem Endresultat in Rechnung bringt.

Gemenge von Sauerstoff und Sumpfgas. Wir nehmen an, die Menge des Sauerstoffs sey zur vollständigen Verbrennung mehr als hinreichend; wäre dieß nicht der Fall, so würde man eine Sauerstoffmenge α zusetzen und dieselbe später in Rechnung bringen. Man läßt den electrischen Funken durchschlagen. m stelle die bewirkte Volumverminderung dar; man bestimmt ferner die Absorption n durch Kali.

1 Vol. Sumpfgas verzehrt 2 Vol. Sauerstoff und erzeugt 1 Vol. Kohlensäure. Es sey v das Volum des Sumpfgases; man hat nun: $2v = m$; $v = n$. Diese beiden Gleichungen müssen für v denselben Werth geben, wenn das Gas in der That Sumpfgas ist.

Gemenge von Wasserstoff und Sumpfgas. Dieser Mischung setzt man einen grossen Ueberschuss an Sauerstoff zu, damit nach der Verbrennung und der Absorption der Kohlensäure ein in dem Apparate genau meßbares Volum übrig bleibe. Man läßt den Funken durchschlagen und beobachtet die Volumabnahme m ; hierauf absorbiert man die Kohlensäure durch Kali. Bezeichnen wir immer den Wasserstoff durch x , das Sumpfgas durch v und die gebildete Kohlensäure durch n , so ist:

$$\frac{1}{2} x + 2 v = m; v = n; \text{ woraus: } x = \frac{2 m - 4 n}{3} \text{ und als}$$

$$\text{Controle: } V = x + v.$$

Man erhält eine andere Controle, wenn man die bei der Verbrennung verbrauchte Sauerstoffmenge α bestimmt. Man hat dann: $\frac{x}{2} + 2 v = \alpha$, und hieraus die Bedingungsgleichung:

$V + \alpha = m + n$, die außerdem für alle Kohlenwasserstoffe, die Mischung derselben mit Wasserstoff, für Gemenge von Wasserstoff mit Kohlenoxyd und folglich für alle Gemenge dieser verschiedenen Gase gilt.

Gemenge von Kohlenoxyd und Sumpfgas. Man verbrennt dasselbe mit einem grossen Ueberschufs von Sauerstoff, um das zuletzt übrig bleibende Gas genau messen zu können; man bemerkt sich die Volumverminderung m und constatirt durch Kali, dafs sich eine Menge n von Kohlensäure gebildet hat. Wenn

$$z \text{ und } v \text{ ihre Bezeichnung wie früher behalten, so ist: } \frac{z}{2}$$

$$+ 2 v = m; z + v = n \text{ und hieraus: } z = \frac{4 n - 2 m}{3}$$

$$v = \frac{2 m - n}{3} \text{ und als Controle: } V = z + v. \text{ Bestimmt man}$$

$$\text{die Menge } \alpha \text{ des verschwundenen Sauerstoffs, so ist: } \frac{z}{2} + 2 v = \alpha \text{ und endlich: } V + \alpha = m + n.$$

Man kann diesem Gemenge auch ein gewisses Volum k atmosphärischer Luft zusetzen, und hierauf einen Ueberschufs von Sauerstoff, wobei man die Verhältnisse vermeidet, unter welchen Stickstoff oxydirt wird; erstere Methode ist aber vorzuziehen.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Sumpfgas. Man bringt hierzu ein Volum Sauerstoff b , damit dieser im Ueberschufs vorhanden sey und läfst detoniren; man beobachtet die Volumabnahme m , bestimmt die Menge der entstandenen Kohlen-

säure n . Behält man die Bezeichnungen bei, so ist: $2 v = m$; $v = n$; $V = y + v + u$. Man bestimmt hierauf durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff, die in dem Rückstande vorhandene Sauerstoffmenge y' . Drückt m' die bei dieser Verbrennung stattfindende Volumabnahme aus, so ist: $y' = \frac{m'}{3}$.

Man hat ferner für die Menge a des bei der ersten Verbrennung verzehrten Sauerstoffs: $2 v = a$ und folglich: $y = a + y' - b = a + \frac{m'}{3} - b$; woraus sich ableitet:

$$V = \frac{m}{2} = n; y = a + \frac{m'}{3} - b; u = V + b - a - \frac{m'}{3} = m.$$

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Sumpfgas. Diese Mischung kommt bei den Respirationsgasen häufig vor; der Stickstoff herrscht alsdann vor und der Sauerstoff findet sich in weit größerer Menge, als zur vollständigen Verbrennung der brennbaren Gase erforderlich ist, aber das Gemenge ist nicht verbrennbar. Man setzt daher Knallgas zu und beobachtet die stattfindende Volumverminderung m . Man bestimmt hierauf die Menge der gebildeten Kohlensäure n . Diese beiden ersten Operationen geben: $\frac{1}{2} x + 2 v = m$; $v = n$, woraus $x = \frac{2 m - 4 n}{3}$.

Die Menge y' des bei dieser Verbrennung verzehrten Sauerstoffs ist: $y' = \frac{x}{2} + 2 v = \frac{m + 4 n}{3}$. Nach diesen Operationen bleibt eine Mischung von y'' Sauerstoff und u Stickstoff auf das erste Volum bezogen, die man wie früher (S. 157) analysirt. Die ganze Menge des in der Mischung enthaltenen Sauerstoffs beträgt $y = y' + y''$.

Zur größeren Sicherheit bestimmt man durch Absorptionsmittel in einer anderen Portion des ursprünglichen Gases den Totalgehalt des Sauerstoffs y . Man erhält hierdurch eine Con-

trole, welche zeigt, daß der verbrennbare Theil des Gemenges wirklich aus Wasserstoff und Sumpfgas besteht.

Wäre der in der Mischung enthaltene Sauerstoff zur vollständigen Absorption des Wasserstoffs und des Sumpfgases nicht ausreichend, so würde man eine gewisse Menge von Sauerstoff a zusetzen, die man bei Beendigung des Versuchs in Rechnung zöge und man würde mit der neuen Mischung auf die angegebene Weise verfahren.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas. Auch hier nehmen wir an, daß die Sauerstoffmenge zur vollständigen Verbrennung der brennbaren Gase ausreiche, da im anderen Falle man eine genügende Menge Sauerstoff zusetzen und das neue Gemenge als das ursprüngliche Gas betrachten würde.

Man läßt das Gas im Eudiometer entweder für sich, oder nach Zusatz von Knallgas detoniren, bemerkt die Abnahme m , bestimmt hierauf die Menge der entstandenen Kohlensäure n

und hat hiernach: $\frac{z}{2} + \frac{1}{2} x + 2 v = m$ (1); $z + v = n$ (2);

$y' = \frac{z}{2} + \frac{x}{2} + 2 v$ (3). Das übrigbleibende Gas besteht

nur aus Sauerstoff und Stickstoff, deren Mengen u und y'' man bestimmt, die man von jetzt an als bekannt betrachten kann.

Endlich mißt man durch Absorptionsmittel die vorhandene ganze Sauerstoffmenge y und hat hiernach: $y' = y - y''$ (4). Die Gleichungen (1), (2), (3) genügen zur Berechnung von x , z und v , die noch zu bestimmen waren; sie geben: $x = m - y'$;

$$v = y' - \frac{m + n}{3}; \quad z = \frac{m + 4n}{3} - y'.$$

Gemenge von Sauerstoff und ölbildendem Gas. Enthält diese Mischung nicht genug Sauerstoff, so setzt man soviel zu, daß nach der Explosion und der Absorption der Kohlensäure durch Kali ein zur genauen Messung hinreichend großer Rück-

stand von Sauerstoff bleibt. Es ist ferner nothwendig, daß die Mischung eine ansehnliche Menge unwirksamen Gases enthalte, weil sonst durch die Heftigkeit der Explosion das Eudiometer leicht zerschmettert werden könnte. Ist die Menge des Kohlenwasserstoffs sehr bedeutend, so ist es vorzuziehen, zuerst in dem Apparate eine gewisse Menge atmosphärischer Luft abzumessen, hierauf das zu analysirende Gas hinzuzubringen und außerdem noch, wenn es nöthig ist, eine gewisse Menge von Sauerstoff, die indessen zur vollständigen Verbrennung des brennbaren Gases unzureichend ist. Nach vollendeter Explosion, die weit weniger heftig, als bei der vollständigen Verbrennung ist, bringt man einen Ueberschuß von Sauerstoff hinzu, den man genau mißt, und entzündet das Gemenge von Neuem; war diese Verbrennung schwach, so gebietet die Vorsicht nach Zusatz von Knallgas nochmals den Funken durchschlagen zu lassen. Es sey m das bei den wiederholten Verbrennungen verschwundene Volum, n das Volum der von Kali absorbirten Kohlensäure. 1 Vol. ölbildendes Gas verbraucht 3 Vol. Sauerstoff und erzeugt 2 Vol. Kohlensäure; drückt w das Volum des ölbildenden Gases aus, so ist: $2w = m$; $2w = n$, folglich $m = n$.

Bei dem letzten Verfahren läuft man weniger Gefahr das Eudiometer zu zersprengen; die Oxydation des Stickstoffs wird leicht vermieden, da sie nur bei der zweiten Verbrennung stattfinden könnte, und diese entwickelt im Allgemeinen wenig Wärme.

Gemenge von Wasserstoff und ölbildendem Gas. Zur Analyse einer solchen Mischung genügt es, im Falle das ölbildende Gas in geringer Menge vorhanden ist, einen großen Ueberschuß von Sauerstoff hinzuzubringen und die Volumabnahme nach der Verbrennung, sowie die entstandene Kohlensäure zu messen. Man hat nur die Vorsicht anzuwenden, genug Sauerstoff anzuwenden, damit der letzte Gasrückstand gemessen werden

kann. Es ist alsdann : $\frac{1}{2} x + 2 w = m$; $2 w = n$ und hieraus : $w = \frac{n}{2}$; $x = \frac{2}{3} (m - n)$.

Wenn das ölbildende Gas in sehr grosser Menge vorhanden ist, wird man besser die Verbrennung in zwei Abschnitten und unter Zusatz von atmosphärischer Luft vornehmen. In diesem Falle misst man zuerst eine gewisse Menge atmosphärischer Luft ab, bringt hierzu das zu analysirende Gas, welches man genau misst, und endlich soviel Sauerstoff, daß derselbe nebst dem Sauerstoff der zugesetzten atmosphärischen Luft zur vollständigen Verbrennung nicht ausreiche. Man läßt den electrischen Funken durchschlagen und giebt nun einen Ueberschuß von Sauerstoff, wenn man es für nützlich hält außerdem noch Knallgas hinzu, und entzündet das Gemenge zum zweiten Mal.

Man erhält eine Controle der Analyse, wenn man die Menge des übrigbleibenden Sauerstoffs bestimmt. Man weiß dann die ganze Menge des verzehrten Sauerstoffs y und hat somit die Gleichung : $y = \frac{x}{2} + 3 w$. Diese Controle ist in allen Fällen nützlich; sie ist nothwendig, im Falle man nicht sicher ist, daß das Gasgemenge nur aus Wasserstoff und ölbildendem Gas bestand.

Mischung von Kohlenoxyd und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht in derselben Weise, wie in dem vorhergehenden Falle, und mit ähnlichen Vorsichtsmaafsregeln. Die Verhältnisse beider Gase sind : $\frac{z}{2} + 2 w = m$; $z + 2 w = n$;

hieraus : $z = 2 (n - m)$; $w = m - \frac{n}{2}$.

Stellt a das Volum des verbrauchten Sauerstoffs dar, so hat man noch folgende Gleichungen : $z + w = V$; $\frac{z}{2} + 3 w = a$, woraus : $V + a = m + n$.

Gemenge von Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse wird wie in den vorhergehenden Fällen ausgeführt. Man hat die Gleichungen : $2v + 2w = m$; $v + 2w = n$, woraus : $z = 2(n - m)$; $w = \frac{2m - n}{2}$, wozu noch folgende Gleichungen kommen, die man aus der Controle gewinnt: $v + w = V$ $2v + 3w = a$, woraus : $V + a = m + n$.

Gemenge von Wasserstoff, ölbildendem Gas und Sumpfgas. Die Analyse geschieht wie in dem vorhergehenden Falle, nur muß man außerdem noch das Volum des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffs (a) bestimmen. Es ist dann: $\frac{x}{2} + 2v + 2w = m$; $v + 2w = n$; $\frac{x}{2} + 2v + 3w = a$, woraus : $x = 2(m + 2n - 2a)$; $v = 6a - 7n - 2m$; $w = m + 4n - 3a$. Es bleibt nur die einzige Controle : $V = x + v + w$, welche sich indessen auf die Bedingungsgleichung : $V + a = m + n$ reducirt.

Gemenge von Sauerstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse wird wie in den vorhergehenden Fällen ausgeführt; es ist: $2v + 2w = m$; $v + 2w = n$; $y + v + w = V$, woraus : $v = m - n$; $w = \frac{2n - m}{2}$ $y = V - \frac{m}{2}$.

Durch Bestimmung der zur Verbrennung verbrauchten Menge a des zugesetzten Sauerstoffs erhält man eine Controle, nämlich : $2v + 3w = a + y$, aber diese giebt die Bedingungsgleichung : $V + a = m + n$.

Gemenge von Stickstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht wie früher; man hat die Gleichungen : $2v + 2w = m$; $v + 2w = n$; $u + v + w = V$, woraus : $v = m - n$; $w = \frac{2n - m}{2}$; $u = V - \frac{m}{2}$; hierzu kommt die Controle : $2v + 3w = a$, die sich reducirt auf : $V + a = m + n + u$.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht in derselben Weise, nur muß man Sorge tragen, nach Beendigung des Versuchs die bei den Verbrennungen verschwundene Sauerstoffmenge a zu bestimmen: $2v + 2w = m$; $v + 2w = n$; $2v + 3w - y = a$; $y + u + v + w = V$; hieraus: $v = m - n$; $w = \frac{2n - m}{2}$; $y = \frac{1}{2}m + n - a$; $u = V + a - m - n$.

Die eudiometrische Analyse liefert keine Controle; man kann indessen die Menge y durch Absorptionsmittel bestimmen.

Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Auch diese Analyse wird wie vorher ausgeführt; (1) $\frac{3}{2}x + 2v + 2w = m$; (2) $v + 2w = n$; (3) $\frac{1}{2}x + 2v + 3w - y = a$; (4) $x + y + v + w = V$.

Diese 4 Gleichungen reichen zur Bestimmung der 4 Unbekannten nicht aus, da, wie man leicht sieht, eine derselben eine Folgerung aus den 3 übrigen ist. Addirt man in der That (3) und (4), so erhält man: $\frac{3}{2}x + 3v + 4w = V + a$ und diese Gleichung giebt mit (2) $\frac{3}{2}x + 2v + 2w = V + a - n$. Man hat demnach, in Folge der chemischen Zusammensetzung der gemengten Gase, die Bedingungsgleichung: $V + a - n = m$ oder $V + a = m + n$, durch welche die Gleichung (1) sich aus den drei übrigen ableitet.

Um die Aufgabe zu lösen, muß man die Sauerstoffmenge y direct durch Absorptionsmittel bestimmen; es ergeben sich alsdann die drei anderen Unbekannten aus obigen Gleichungen: $x = 2(m + 2n - 2a - 2y)$; $v = 6a + 6y - 7n - 2m$; $w = m + 4n - 3a - 3y$.

Gemenge von Sauerstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht wie früher; man hat: $\frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$; $\frac{1}{2}z + 2v + 3w - y = a$; $z + y + v + w = V$. Diese 4 Gleichungen genügen nicht zur Bestimmung der Unbekannten, weil

die Bedingungsgleichung in ihnen enthalten ist. Man muß die Sauerstoffmenge y durch Absorptionsmethoden bestimmen und erhält hiernach: $w = a + y - m$; $z = \frac{2}{3}(2n + m - 2a - 2y)$ $v = \frac{1}{3}(4m - n - 2a - 2y)$.

Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Wenn die Analyse wie früher ausgeführt und der Sauerstoffgehalt $y = b$ durch Absorptionsmittel direct bestimmt wird, endlich die zur Verbrennung verbrauchte Gesamtmenge a' des Sauerstoffs gemessen wird, so hat man die Gleichungen: $\frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$ $\frac{1}{2}z + 2v + 3w = a'$; $z + y + u + v + w = V$, woraus sich ergibt: $y = b$; $z = \frac{2}{3}(m + 2n - 2a')$; $v = \frac{1}{3}(4m - n - 2a')$; $w = a' - m$; $u = V - b + a' - (m + n)$. Die eudiometrische Analyse liefert keine Controle.

Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Man führt die Analyse wie früher aus, bestimmt den Sauerstoff $y = b$ durch Absorptionsmittel und endlich die verbrauchte Sauerstoffmenge a' und hat sonach die Gleichungen: $\frac{2}{3}x + \frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$; $\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}z + 2v + 3w = a'$; $x + z + v + w = V - b$. Diese vier Gleichungen genügen nicht zur Bestimmung der 4 Unbekannten, weil in ihnen die Bedingungsgleichung: $m + n = V - b + a'$ enthalten ist.

Man muß demnach durch den Versuch eine neue Beziehung zwischen den Unbekannten ermitteln. Durch genaue Bestimmung der Dichtigkeit D des Gemenges würde man eine solche erhalten. Bezeichnet man durch d_x , d_y , d_z , d_v , d_w die respectiven Dichtigkeiten des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Kohlenoxyds, Sumpfgases und ölbildenden Gases, so hat man die Gleichung:

$$D = xd_x + yd_y + zd_z + vd_v + wd_w;$$

welche nebst den vier übrigen die Lösung der Aufgabe *algebraisch* möglich macht.

Man kann auch eine bestimmte Menge des Gasgemenges

mit Kupferoxyd verbrennen und das gebildete Wasser wägen, wobei man den Apparat so herrichten könnte, wie diefs einer von uns beschrieben hat (Cours élémentaire de Chimie par M. V. Regnault, 2e édition, T. IV, §. 1214). Drückt p das Gewicht des erhaltenen Wassers aus, W das Volum des mit Kupferoxyd verbrannten Gases, t und H die Temperatur und Spannung desselben in dem Momente seiner Messung, so ist das Gewicht des verbrannten Gases :

$$W \cdot 0,001293 \cdot D \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H}{760}$$

Ist andererseits U das constante Volum, auf welches man bei der eudiometrischen Analyse das Gas brachte, ϑ die gleichfalls constante Temperatur des umgebenden Wassers, V die Elasticität des ursprünglichen Gases, so ist das Gewicht desselben:

$$U \cdot 0,001293 \cdot D \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \vartheta} \cdot \frac{V}{760}$$

Bezeichnet π das Gewicht an Wasser, welches dieses Gas bei seiner vollständigen Verbrennung geben würde, so ist :

$$\pi : p = \frac{U \cdot 0,001293 \cdot D}{1 + 0,00367 \vartheta} \cdot \frac{V}{760} : \frac{W \cdot 0,001293 \cdot D}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H}{760}$$

$$\text{oder } \pi : p = \frac{U \cdot V}{1 + 0,00367 \vartheta} : \frac{W \cdot H}{1 + 0,00367 t}, \text{ woraus :}$$

$$\pi = p \cdot \frac{U}{W} \cdot \frac{1 + 0,00367 t}{1 + 0,00367 \vartheta} \cdot \frac{V}{H}$$

Das Gewicht desselben Wassers ist aber ferner ausgedrückt durch :

$$U \cdot 0,001293 \cdot 0,622 \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \vartheta} \cdot \frac{\frac{1}{2} x + v + w}{760}; \text{ woraus :}$$

$$\frac{1}{2} x + v + w = \frac{\pi \cdot 760 \cdot (1 + 0,00367 \vartheta)}{U \cdot 0,001293 \cdot 0,622}$$

Es ist dieses die neue Gleichung, welche man in die Rechnung einführen kann.

Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Es ist die zusammengesetzteste Mischung, welche wir in Betracht zu ziehen haben. Die eudiometrische Analyse wird, wie erwähnt, ausgeführt; man bestimmt den Sauerstoff $b = y$ direct durch Absorptionsmittel; endlich verbrennt man eine gewisse Menge des Gases mit Kupferoxyd und wägt das gebildete Wasser. Man kann auch die bei dieser Verbrennung gebildete Kohlensäuremenge aufsammeln und wägen. Man erhält hierdurch zwar keine neue Gleichung, aber doch eine Controle der bei der eudiometrischen Analyse gefundenen Kohlensäuremenge n . Man hat hiernach folgende Gleichungen: $y = b$; $\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$; $\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}z + 2v + 3w = a'$; $x + z + u + v + w = V - b$; $\frac{3}{2}x + v + w = \frac{\pi \cdot 760 \cdot (1 + 0,00367\theta)}{U \cdot 0,001293 \cdot 0,622} = A$, wozu nach der Bestimmung der Dichtigkeit D noch kommen würde:

$$xd_x + yd_y + zd_z + ud_u + vd_v + wd_w = D.$$

Die Aufgabe ist hiernach *algebraisch* bestimmt. Im Falle jede der numerischen Bestimmungen sich mit *mathematischer* Genauigkeit ausführen liesse, so würden die durch die Rechnung gefundenen Werthe der Unbekannten *genau* seyn. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass sehr kleine Unterschiede in den Versuchszahlen b, m, n, a', V, D und A häufig weit grössere Verschiedenheiten in den Werthen der Unbekannten bewirken; und wenn man gewisse, *passend gewählte* Annahmen in Betreff der Zusammensetzung des Gasgemenges macht, so bemerkt man, dass bei Anwendung sehr wenig verschiedener Versuchsergebnisse aus den vorstehenden Formeln sich eine in weiten Grenzen schwankende Zusammensetzung ergibt. Diese Bemerkung bezieht sich insbesondere auf die von der Dichtigkeit des Gasgemenges gelieferte Gleichung, weil dasselbe aus Gasen zusammengesetzt ist, deren respective Dich-

tigkeiten im Allgemeinen wenig verschieden sind. Es ist daher angemessen, diese Gleichung nur mit viel Umsicht anzuwenden.

Wir haben im Vorhergehenden angenommen, daß man die Natur der einzelnen, das Gemenge bildenden Gase kenne; die Aufgabe wird weit schwieriger, wenn man diese Kenntniss nicht besitzt. Am häufigsten gelangt man erst durch die Analyse selbst dazu; man muß alsdann die größte Sorgfalt auf sie verwenden, sie mehrmals wiederholen und sich versichern, daß den Bedingungsgleichungen, welche häufig die Versuchsdata verbinden und welche wir in den einzelnen Fällen angeführt haben, Genüge geschehe. Wären die Ergebnisse der Versuche *mathematisch genau*, so könnte man sogleich die den zusammengesetztesten Gemengen zukommenden Formeln anwenden, die Rechnung würde für die nicht vorhandenen Gase die Werthe $= 0$ liefern. Da aber diese Angaben kleine Fehler einschließen, so wird man gewöhnlich kleine Werthe für die nicht vorhandenen Gase finden. Der Experimentator muß in diesem Falle mit vieler Sorgfalt diese kleinen Werthe discutiren und besonders die zwischen den Zahlenangaben vorhandenen Bedingungsgleichungen prüfen, um zu erkennen, ob diesen Gleichungen nicht Genüge geschehe, wenn er die Zahlenangaben zwischen den Fehlergrenzen, welche jeder Versuch mit sich bringt, variiren läßt. Man sollte auch keine der Analysen durch Absorptionsmittel vernachlässigen, die wir Seite 153 angegeben haben, wobei indessen immer die Fehler, welche jedes derartige Mittel durch seine Auflösungsfähigkeit des rückständigen Gases bewirken konnte, zu berücksichtigen ist. Ist man endlich im Besitze großer Gasmengen, so kann man durch passend gewählte Versuche mit chemischen Reagentien, einiges Licht über die Natur der das Gemenge zusammensetzenden Gase erhalten.

Analyse des Gasgemenges, welches in unserer Glocke bei Beendigung des Respirationsversuchs enthalten ist. Das in

unserem Apparate zu Ende des Versuchs vorhandene Gas besteht aus Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und häufig einer kleinen Menge verbrennbaren Gases, welches bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser bildet. Manchmal ist dieses brennbare Gas reiner Wasserstoff und in diesem Falle kann über seine Natur kein Zweifel bleiben; am häufigsten entsteht aber bei der Verbrennung desselben neben Wasser auch Kohlensäure. Diesem Character allein nach zu urtheilen, könnte dieses Gas sowohl Sumpfgas oder ölbildendes Gas, als auch ein Gemenge eines dieser Gase mit Wasserstoff oder auch eine Mischung von Wasserstoff mit Kohlenoxyd seyn, oder es könnte endlich eine zusammengesetzte Mischung dieser verschiedenen Gase seyn. Wäre das brennbare Gas in beträchtlichem Verhältniß beigemengt, so würden die Resultate der Analyse selbst die Frage entscheiden; aber gewöhnlich ist nur eine sehr geringe Menge davon da, und alsdann haben die unvermeidlichen kleinen Versuchsfehler einen beträchtlichen Einfluß auf die Bedingungengleichungen.

Wir haben angenommen, daß das brennbare Gas aus wechselnden Mengen von Wasserstoff und Sumpfgas bestand, wobei zuweilen das eine oder das andere dieser Gase in unbestimmbarer Menge vorhanden ist; die Gründe hierfür sind :

1) Wir haben häufig reines Wasserstoffgas gefunden, und gewöhnlich ist die Menge des Wasserstoffs größer als die mit dem Kohlenstoff im Sumpfgas verbundene Menge. Es ist hiernach nicht daran zu zweifeln, daß die Thiere häufig freien Wasserstoff entwickeln. Diese Thatsache zeigt der Versuch 35 deutlich; sie ergibt sich ferner aus dem Umstand, daß mehrere Forscher ansehnliche Mengen von Wasserstoff in den Gasen der Eingeweide gefunden haben.

2) Bei der Verbrennung des brennbaren Gases wurde niemals Kohlensäure erhalten, ohne daß gleichzeitig Wasser gebildet wurde; das Gas besteht daher nie aus reinem Kohlenoxyd.

3) Man hat bis jetzt noch niemals die Gegenwart von ölbildendem Gas in den bei der Zersetzung der vegetabilischen oder thierischen Substanzen entwickelten Gasen nachgewiesen, während das Sumpfgas sich stets in grosser Menge bildet.

4) Endlich wurde in allen Versuchen, in welchen Wasserstoff und Sumpfgas, beide in etwas ansehnlicher Menge vorhanden waren, das durch Verbrennung verschwundene Volum, das Volum der entstandenen Kohlensäure, sowie das Volum des hierbei verbrauchten Sauerstoffs in den einer Mischung von Wasserstoff und Sumpfgas zukommenden Verhältnissen gefunden.

Die Analyse des in unserem Apparate, nach der Respiration des Thieres in normaler Luft, bleibenden Gases geschah demnach in folgender Weise :

Man bewirkte zuerst die Absorption der Kohlensäure auf die Seite 137 angegebene Weise; hierauf brachte man zu dem Rückstand eine gewisse Menge von Knallgas und bewirkte die Detonation. Man mafs die Volumverminderung und bestimmte die Menge der gebildeten Kohlensäure; endlich fügte man Wasserstoff im Ueberschufs hinzu und bestimmte durch Verbrennung den übriggebliebenen Sauerstoff.

Der Leser wird sich leicht nach dem, was wir Seite 157 und 162 gesagt haben, eine Vorstellung von den Abänderungen machen, welche wir an dem Verfahren anbringen mußten, im Falle die Respiration in einer sauerstoffreicheren Luft als die Atmosphäre, oder in einer aus Sauerstoff und Wasserstoff gebildeten Luft stattfand.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft).

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen;

von Dr. A. W. Hofmann.

(Gelesen vor der Chemical Society of London am 5. Nov. 1849).

V.

*Ueber das Verhalten des Cyananilins gegen Säuren und Basen *).*

Bei der Beschreibung der Cyananilinsalze habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, anzudeuten, wie leicht die Cyanbase durch die Einwirkung der Säuren zersetzt wird. Ich erwähnte, daß unter diesen Verhältnissen wieder freies Anilin auftritt, allein ich hatte damals die übrigen Producte dieser Reaction noch keiner näheren Untersuchung unterworfen.

Um die Kenntnifs des Cyananilins zu vervollständigen, war es nöthig, das Studium dieser Zersetzungserscheinungen wieder aufzunehmen. Die bemerkenswerthen Resultate, welche inzwischen das Studium verschiedener anderer organischer Cyanverbindungen geliefert hatte und die Hoffnung für die ziemlich ungewöhnliche Zusammensetzung des Cyananilins neue Belege zu gewinnen, mußten mein Interesse diesem Gegenstande insbesondere zulenken.

Einwirkung verdünnter Säuren auf das Cyananilin. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst die Base außerordentlich leicht; mit concentrirter Säure übergossen verwandelt sie sich alsbald in chlorwasserstoffsäures Salz, welches aber, wie viele Chloride, in starker Salzsäure unlöslich ist. Ich habe angegeben, daß

*) Die früheren Abhandlungen s. Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 und 129; LXX, 129.

die beste Methode, das chlorwasserstoffsäure Salz darzustellen, darin besteht, eine frisch bereitete Cyananilinlösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit rauchender Salzsäure zu versetzen, wodurch das Salz sogleich als ein schuppig-krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird; ich habe ferner erwähnt, daß man vergebens versucht, dieses Salz durch Eindampfen der Lösung in verdünnter Säure zu erhalten. Die Krystalle, welche man auf diese Weise gewinnt, enthalten kaum eine Spur von Cyananilin. Vorläufige Versuche deuteten sogleich die complirte Natur des krystallinischen Absatzes an und eine genauere Untersuchung wies darin die Gegenwart von nicht weniger als fünf verschiedenen Verbindungen nach, welche nur mit Schwierigkeit von einander getrennt werden können.

Um diese Scheidung zu bewerkstelligen, wurde eine hinreichende Menge Cyananilins — etwa eine halbe Unze — in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit, welche alsbald eine tiefgelbe Farbe annahm, auf dem Wasserbade eingedampft. Die weiße Krystallmasse, welche sich bildet, wurde mit kaltem Wasser gewaschen, worin sich ein beträchtlicher Theil löste, welcher leicht als ein Gemenge von *Chlorammonium* und *chlorwasserstoffsäurem Anilin* erkannt wurde. Die Lösung, welche in hohem Grade den eigenthümlichen Geruch besaß, den ich in früheren Theilen dieser Untersuchung mehrfach zu erwähnen Gelegenheit hatte, wurde sorgfältig auf Oxalsäure und Ameisensäure, die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure, geprüft; allein es liefs sich keine Spur dieser Säuren nachweisen.

Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand wurde nunmehr wiederholt mit siedendem Wasser erschöpft, wodurch eine neue Scheidung bewirkt wurde, indem eine krystallinische Materie zurückblieb, während die Lösung beim Erkalten Krystalle absetzte, welche sich als ein Gemenge zweier Verbindungen erwiesen, verschieden von einander durch ihre ungleiche Lös-

lichkeit in Wasser. Die bei der Behandlung mit siedendem Wasser zurückbleibende Verbindung war schwach gefärbt; es erschien wünschenswerth, sie vor der Analyse weiter zu reinigen und da ich fand, daß Alkohol sie nur schwierig löste, so bediente ich mich des Benzols, welches sich als ein besseres Lösungsmittel erwies — obgleich auch diese Flüssigkeit, selbst beim Sieden, nur wenig von der Verbindung aufnahm. Beim Abdampfen der Benzollösung schied sich die Substanz in glänzenden Schuppen aus, welche beim Waschen mit Alkohol vollkommen weiß wurden. Eine Probe der auf diese Weise gereinigten Krystalle wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

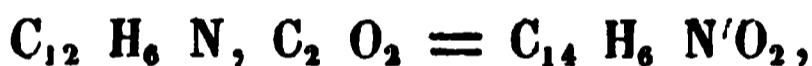
0,3446 Grm. Substanz gaben 0,8795 Kohlensäure und 0,1565 Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff 69,60

Wasserstoff 5,04,

entsprechend der Formel des *Oxanilids* :



wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

| | | Theorie | | Versuch |
|---------|-------------|---------|---------|---------|
| 14 Aeq. | Kohlenstoff | 84 | 70,00 | 69,66 |
| 6 „ | Wasserstoff | 6 | 5,00 | 5,04 |
| 1 „ | Stickstoff | 14 | 11,66 | „ |
| 2 „ | Sauerstoff | 16 | 13,34 | „ |
| 1 „ | Oxanilid | 120 | 100,00. | |

Das Verhalten der Substanz gegen die Alkalien mußte überdiess jeden Zweifel über ihre Identität mit dem auf anderem Wege gewonnenen Oxanilid verbannen; mit Kali zum Sieden erhitzt, entwickelte sie Anilin, während oxalsaures Kali zurückblieb.

Die wässerige Lösung, welche von dem unreinen Oxanilid abfiltrirt worden war und aus welcher sich, wie erwähnt, ein

Krystallgemenge abgeschieden hatte, wurde nunmehr ohne vorherige Trennung der Krystalle auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Scheidung des so erhaltenen Gemisches gelang mittelst starken Alkohols, welcher einen gelblichen Rückstand hinterließ, unlöslich in kaltem und nur schwierig in siedendem Wasser löslich. Die siedende Wasserlösung dieses Rückstandes wurde mittelst Thierkohle entfärbt; beim Erkalten setzte sich ein schneeweißes geruch- und geschmackloses Pulver ab, welches ohne Schwierigkeit für *Oxamid* erkannt wurde. Die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers und die Leichtigkeit, mit welcher er sich, unter dem Einflusse von Säuren sowohl als Alkalien, in Oxalsäure und Ammoniak verwandelte, machten eine Analyse völlig überflüssig.

Noch war die Natur der durch siedenden Alkohol von dem Oxamid getrennten Verbindung zu ermitteln. Diese Alkohollösung setzte theilweise beim Erkalten, theilweise nach dem Concentriren, schneeweiße, haarartige, seidenglänzende Flocken ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sie gleichfalls löslich waren, wurden diese Flocken rein erhalten. Diese Verbindung löst sich auch in Aether; beim Erhitzen sublimirt sie ohne Zersetzung, das Sublimat ist leicht und beweglich wie gefällte Kieselsäure.

Ich habe diesen Körper viermal dargestellt; jede Probe wurde verbrannt.

- I. 0,2153 Grm. Substanz gaben 0,4693 Kohlensäure und 0,0980 Wasser.
- II. 0,3767 Grm. Substanz gaben 0,8030 Kohlensäure und 0,1615 Wasser.
- III. 0,4083 Grm. Substanz gaben 0,8706 Kohlensäure und 0,1781 Wasser.
- IV. 0,3811 Grm. Substanz gaben 0,8124 Kohlensäure und 0,1676 Wasser.
- V. 0,4573 Grm. Substanz *) gaben 0,5380 Platin.

*) Von derselben Bereitung als die Substanz zu Analyse IV.

In Procenten :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 59,45 | 58,13 | 58,15 | 58,13 | „ |
| Wasserstoff | 5,05 | 4,76 | 4,84 | 4,88 | „ |
| Stickstoff | „ | „ | „ | „ | 16,71. |

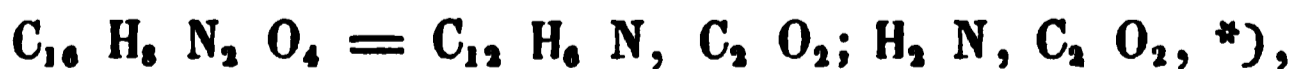
Diese Zahlen führen zu der Formel :



welche folgende Werthe verlangt :

| | Theorie | Mittel der Versuche |
|---------------------|-------------|---------------------|
| 16 Aeq. Kohlenstoff | 96 58,53 | 58,46 |
| 8 „ Wasserstoff | 8 4,87 | 4,88 |
| 2 „ Stickstoff | 28 17,07 | 16,71 |
| 4 „ Sauerstoff | 32 19,53 | „ |
| | 164 100,00. | |

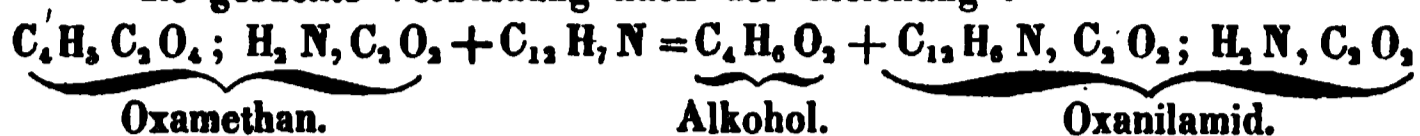
Es ist nicht zu verkennen, daß das arithmetische Mittel der Analysen weit besser mit der Rechnung stimmt, als die einzelnen Versuche untereinander harmoniren. Allein dies dürfte wohl in der langwierigen und mühevollen Reihe von Operationen, welche die Substanz vor der Analyse zu durchlaufen hatte, Entschuldigung finden. Die zu Analyse I. verwendete Probe enthielt wahrscheinlich noch etwas Oxanilid, während den zu den späteren Analysen verwendeten Substanzen eine kleine Menge Oxamid beigemengt gewesen seyn mag. Allein die Verhältnisse, unter denen sich dieser Körper bildet, so wie die Producte, in welche er unter dem Einflusse von Säuren und Alkalien zerfällt, lassen keinen Zweifel über seine Zusammensetzung. Er ist offenbar eine Doppelverbindung von *Oxanilid* und *Oxamid* (Oxanilamid) :



*) Ich habe eine weitere Bestätigung dieser Formel angestrebt, indem ich die Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen suchte. Das Oxamethan (oxaminsaures Aethyloxyd) liefert bei der Behandlung mit Ammoniak 2 Aeq. Oxamid; es erschien nicht unwahrschein-

in ihrer Zusammensetzung einer analogen Verbindung von Carbanilid und Carbamid *) entsprechend, welche, wie ich in

lich, daß sich, indem man Anilin statt des Ammoniaks anwendete, die gesuchte Verbindung nach der Gleichung :



bilden würde. Ich bin nicht im Stande gewesen, diese Gleichung durch den Versuch zu verificiren. Das Anilin scheint nur langsam auf das Oxamethan einzuwirken; ich habe indessen den Versuch nicht hinreichend variirt. Es ist möglich, daß bei anhaltender Digestion, bei hoher Temperatur, unter Druck, oder in der Gegenwart von Alkohol oder Aether, die Einwirkung vor sich geht. Gelegentlich dieser Versuche habe ich auch die Einwirkung des Anilins auf den Oxaläther studirt; es bildet Oxanilid, aber ebenfalls nur äußerst langsam.

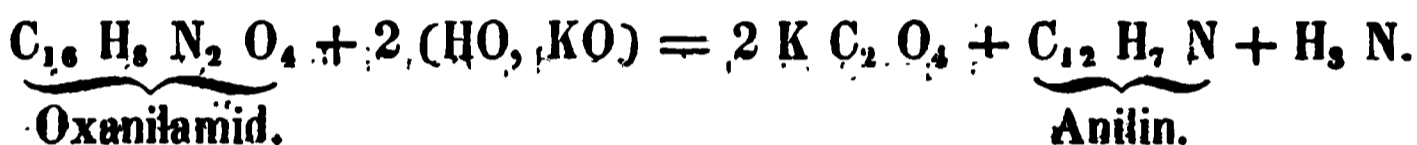
- *) Da das Carbanilamid die Zusammensetzung eines Harnstoffs hat, in welchem das Ammoniak durch Anilin vertreten ist und sich unter ähnlichen Bedingungen erzeugt wie der gewöhnliche Harnstoff, so war ich, als ich diese Verbindung zuerst auffand (diese Annalen LVII, 265), geneigt, sie als den Harnstoff des Anilins zu betrachten. In Folge späterer Untersuchungen (diese Annalen LXX, 129), welche zeigten, daß der gedachte Körper durchaus keine basischen Eigenschaften besitzt, mußte diese Vorstellung einer anderen Platz machen, nach welcher er sich als eine Verbindung von Carbamid und Carbanilid betrachten läßt. Seitjener Zeit ist der wahre Anilinharnstoff, mit allen Eigenschaften, welche sich einer solchen Verbindung zutrauen ließen, von Herrn Chancel (Compt. rend. XXVIII, 293) aufgefunden worden. Er bildet sich nämlich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoffsäure auf das von Herrn Field entdeckte Nitrobenzamid, welches sich hierbei in *Anthranilamid* oder *Anilinharnstoff* verwandelt. Dieser Körper ist basisch wie der gewöhnliche Harnstoff; er ist isomer mit der von mir unter dem Namen Carbanilamid (Carbanilid-Carbamid) beschriebenen Verbindung, welche sich in mannigfacher Weise, besonders durch die Einwirkung der Cyansäure auf das Anilin und durch Doppelzersetzung metallischer Cyanate mit Anilinsalzen bildet. — In Absicht auf das Carbanilid mag bemerkt werden, daß kürzlich ebenfalls eine damit isomere Substanz von den Herren Chancel und Laurent (Instit. 1848. 95) entdeckt worden ist. Diese Substanz, das *Flarin*, welche sich durch die Einwirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf das Dinitrobenzophenon erzeugt, ist basisch; sie ist gleichfalls nur isomer, nicht identisch mit dem Carbanilid.

meiner letzten Mittheilung nachgewiesen habe, sich in vielen Reactionen bildet.

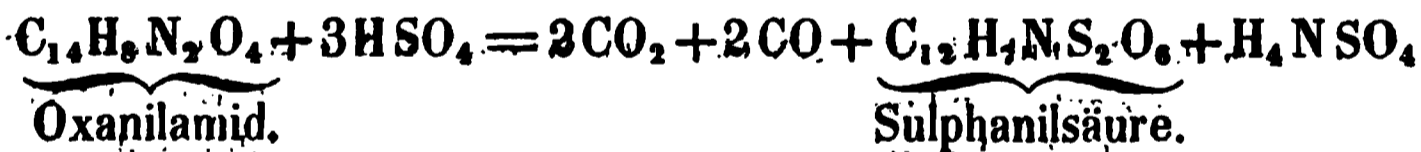
Carbanilamid $C_{12} H_8 N, C O ; H_2 N, C O$

Oxanilamid $C_{12} H_8 N C_2 O_2 ; H_2 N, C_2 O_2$.

Das Oxanilamid löst sich in concentrirter Kalilauge, erhält sich aber in dieser Lösung nicht lange ohne Zersetzung. Anfangs ist die Lösung vollkommen durchsichtig und auf Zusatz von Säuren scheidet sich unverändertes Oxanilamid ab; nach kurzer Zeit aber, deren Dauer mit der Concentration und Temperatur der Flüssigkeit wechselt, trübt sich die Lösung unter Ausscheidung von Anilintröpfchen, während sich gleichzeitig Ammoniak entwickelt. Die Flüssigkeit enthält nunmehr eine beträchtliche Quantität Oxalsäure. Folgende Gleichung veranschaulicht die Zersetzung:



Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Oxanilamid nicht ein, concentrirte entwickelt gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Sulphanilsäure und schwefelsaures Ammoniak im Rückstande bleiben:



Die Producte der Einwirkung verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf das Cyananilin sind demnach:

Chlorammonium,

Chlorwasserstoffsäures Anilin,

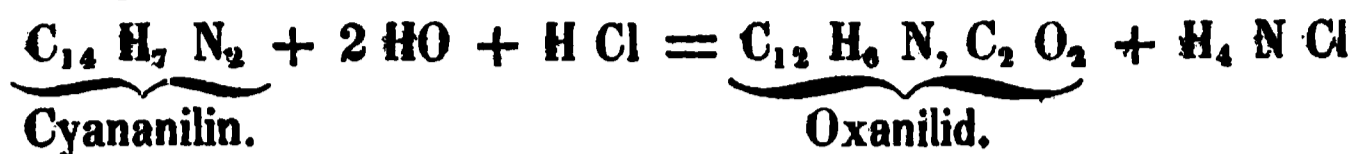
Oxanilid,

Oxamid und

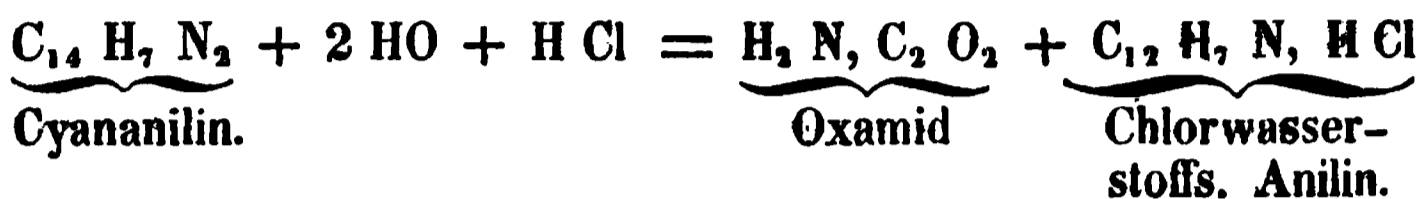
Oxamid - Oxanilid.

Die Bildung dieser Substanzen ist auf den ersten Blick verständlich; sie wird vermittelt durch die Neigung sich die Elemente des Wassers anzueignen, welche das Cyan auch im

gepaarten Zustande bewahrt. 1 Aeq. Cyananilin und 2 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Oxanilid :



Sie repräsentiren ferner 1 Aeq. Oxamid und 1 Aeq. Anilin :



Die Bildung des Oxanilamids bedarf keiner besonderen Erläuterung, da sich diese Substanz als eine Doppelverbindung der beiden vorhergehenden betrachten läßt.

Die gleichzeitige Entstehung der Doppelverbindung mit Oxamid und Oxanilid veranlaßte mich zu dem Glauben, daß die erstere das Hauptproduct der Umsetzung, die beiden letzteren aber das Resultat einer secundären Zerlegung der Hauptproducte seyen. Diefs scheint indessen nicht der Fall zu seyn, denn bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs fand ich die drei Verbindungen stets in ziemlich gleicher Menge, auch gelang es nicht, das Oxanilamid durch die Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien oder durch anhaltendes Sieden mit Wasser in seine näheren Bestandtheile zu spalten. Die Einwirkung der Wärme auf die trockne Substanz, welche bei dem Carbanilamid zu so entschiedenen Resultaten geführt hatte, war ebenfalls ohne Erfolg, indem sich das Oxanilamid, wie früher bemerkt, ohne Zersetzung verflüchtigt.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Cyananilin wie Chlorwasserstoffsäure.

Das Verhalten des Cyananilins zu verdünnten Säuren liefert einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit der Formel, welche ich für diesen Körper gefunden habe. Nur in directer Verbindung mit dem Anilin ist das Cyan fähig Oxanilid und Oxamid zu liefern; wäre es als Cyanwasserstoffsäure, wie z. B.

in dem Hydrocyanharmalin darin enthalten, so würden Formanilid und Formamid erhalten worden seyn; endlich, wäre die Bildung des Cyananilins Folge eines Substitutionsprocesses gewesen, so waren wir zu der Erwartung berechtigt, Cyansäure und eine der Cyansäure entsprechende Anilinverbindung, oder ihre Zersetzungsproducte, Kohlensäure etc. in diesem Zersetzungsprocesse auftreten zu sehen.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Cyananilin.

Nicht minder characteristisch für die Constitution des Cyananilins ist das Verhalten dieses Körpers zu concentrirter Schwefelsäure. Er löst sich darin mit violetter Farbe und die Flüssigkeit entwickelt beim gelinden Erwärmen gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd; wird zu stark erhitzt, so nimmt das Verhältniß des Kohlenoxyds ab, indem sich schweflige Säure entbindet. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, welche neben Sulphanilsäure schwefelsaures Ammoniak enthält:

$$\underbrace{C_{14}H_7N_2}_{\text{Cyananilin.}} + 2 HSO_4 + 2HO = CO_2 + CO + \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulphanilsäure.}} + H_4NSO_4$$

Die Zersetzung, welche die vorstehende Gleichung veranschaulicht, steht in völligem Einklang mit der Ansicht, welche das Cyananilin als eine directe Verbindung von Cyan und Anilin betrachtet; wäre das Cyan als Cyanwasserstoffsäure zugegen, so hätte sich nur Kohlenoxyd entwickeln können, während die Base, als Substitutionsproduct betrachtet, die Entbindung von Kohlensäure frei von Kohlenoxyd, hätte veranlassen müssen.

Einwirkung des Broms auf das Cyananilin. Ich habe einige Versuche über das Verhalten des Cyananilins zum Brom angestellt, deren Resultat nach den Angaben über die Einwirkung der Säuren auf diesen Körper leicht verständlich ist.

Das Cyananilin wird von dem Brom heftig angegriffen. Das erste Product, welches sich bildet, scheint ein Substitutionsproduct zu seyn, wahrscheinlich Tribromocyananilin; allein

unter dem Einflusse der in der Reaction frei gewordenen Bromwasserstoffsäure, welcher durch die gleichzeitige Wärmeerzeugung unterstützt wird, durchläuft diese Verbindung eine Reihe von Veränderungen, denen analog, welche im Vorstehenden beschrieben wurden; es bildet sich Tribromanilin, welches, besonders wenn Alkohol in der Reaction zugegen war, beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen Nadeln auskrystallisirt. Das Tribromanilin wurde durch die Analyse identificirt.

0,4000 Grm. Substanz gaben 0,3315 Kohlensäure und 0,0575 Wasser.

| | Versuchsprocente | Theoretische Procente im Tribromanilin |
|-------------|------------------|---|
| Kohlenstoff | 22,60 | 22,50 |
| Wasserstoff | 1,59 | 1,25. |

Einwirkung der Alkalien auf das Cyananilin. Dieser Körper wird nur langsam und schwierig von Kali oder Natron angegriffen. Er kann mit wässeriger und selbst mit alkoholischer Kalilösung Stunden lang im Sieden erhalten werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Nur beim Schmelzen mit festem Kali erfolgt eine Zersetzung, indem sich Anilin und Ammoniak entwickelt. Ich erwartete im Rückstande oxalsaures Kali zu finden, allein in wiederholten sorgfältigen Versuchen konnte keine Spur Oxalsäure nachgewiesen werden. Die Umsetzung des Cyananilins findet erst bei so hoher Temperatur statt, daß sich die Oxalsäure unter Wasserstoffentwicklung in Kohlensäure verwandelt. Bei Anwendung eines geeigneten Apparates konnte das sich im Schmelzen von Cyananilin mit Kalihydrat entwickelnde Wasserstoffgas in der That aufgefangen werden. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht :



Ueber Amidverbindungen des Wolframs; von *F. Wöhler*.

(Aus den Abhandl. der Königl. Gesellsch. der Wiss. zu Göttingen).

Gay-Lussac und Thénard fanden bei ihren meisterhaften Untersuchungen über die Alkalimetalle *), bereits vor 40 Jahren, daß Kalium und Natrium in der Wärme das Ammoniakgas aufnehmen und unter Abscheidung von Wasserstoffgas dunkel olivengrüne Verbindungen bilden, welche sie Azoture ammoniacal de potassium oder de sodium nannten. Die Wasserstoffmenge, welche bei ihrer Bildung frei wurde, betrug die Hälfte vom Volumen des absorbirten Ammoniakgases, also 1 Aequivalent; mit Wasser zersetzten sie sich gerade auf in Alkalihydrat und Ammoniak, und beim Erhitzen verwandelten sie sich in Ammoniakgas und in Stickstoffmetall, welches mit Wasser sich ebenfalls in Alkalihydrat und Ammoniak zersetzte, also $K^3 N$ oder $Na^3 N$ seyn mußte. Aus diesen Thatsachen kann man, wie Berzelius **) und L. Gmelin ***) gezeigt haben, schliessen, daß jene olivenfarbenen Körper die Amidverbindungen von Kalium und Natrium sind, $= K N H^2$ und $Na N H^2$.

Ich hebe dieses, im Allgemeinen bis jetzt wenig beachtete Verhalten der Alkalimetalle zu Ammoniak hier hervor, weil es, wie ich glaube, als Anhalt dienen kann zur richtigen Beurtheilung der Natur einiger Verbindungen, die ich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf erhitzte Wolframsäure oder erhitztes Wolframchlorür erhielt und die ich in dem Folgenden beschreiben will. Ich bekam hierbei, nicht wie ich erwartet hatte,

*) Recherches physico-chimiques I, 337.

**) Lehrbuch II, 71. 5. Ausg.

***) Handbuch II, 66.

Stickstoffwolfram, sondern Körper; die nach ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung als Amidverbindungen des Wolframs betrachtet werden müssen.

Wolframnitretamid, oder die Verbindung von Stickstoffwolfram mit Amidwolfram, wurde durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframchlorür, WCl_2 , erhalten. Das Chlorür wurde unmittelbar durch Verbrennung von Wolframmetall in luftfreiem Chlorgas bereitet. Es wurde rasch in ein langes trocknes Glasrohr gebracht und in diesem, unter öfterem Umdrehen desselben, einem hindurchgeleiteten Strom von getrocknetem Ammoniakgas ausgesetzt.

Ohne Hülfe von äußerer Wärme erhitzt sich hierbei das Chlorür in dem Maasse, daß es zum Theil schmilzt und der sich bildende Salmiak sich zu verflüchtigen anfängt und die Oberfläche des Chlorürs bedeckt. Erst als diese freiwillige Einwirkung beendigt war, wurde die weitere Zersetzung durch untergelegte Kohlen vollendet, jedoch mit der Vorsicht, daß die Hitze kaum stärker wurde, als zur Verflüchtigung des Salmiaks erforderlich war. Nachdem so der ganze Chlorgehalt als Salmiak ausgetrieben war und sich keine Spur von letzterem mehr bildete, wurde das Rohr, unter fortwährendem Hindurchströmen von Ammoniakgas, erkalten gelassen.

Das Product von dieser Einwirkung ist ein schwarzer, zusammengepresster Körper, partiell wie geschmolzen von der bei seiner Bildung eintretenden Schmelzung des Chlorürs, und in diesem dichteren Zustande halb metallisch glänzend, ähnlich der aus Leuchtgas bei starker Glühhitze abgeschiedenen Kohle.

Beim Erhitzen an der Luft entwickelt er noch lange vor dem Glühen Ammoniakgas, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure. Beim Erhitzen in einem zwischen frisch ausgeglühtem Kohlenpulver stehenden Porcellantiegel verliert er ungefähr bei Silberschmelzhitze allen Stickstoff und Wasserstoff und hinterläßt reines, graues Wolframmetall. Eben so

verhält er sich bei schwacher Glühhitze in trockenem Wasserstoffgas unter Bildung einer Menge von Ammoniak.

Mit Kalihydrat geschmolzen verwandelt er sich in wolframsaures Salz unter Entwicklung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Säuren und wässrige Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Da es sich übrigens zeigte, daß er, ungeachtet aller Sorgfalt bei der Darstellung, gewöhnlich noch Spuren von unverändertem Chlorür oder Salmiak hartnäckig zurückhielt, so wurde er zur Reinigung für die Analysen mit verdünnter Kalilauge oder Ammoniak behandelt und nachher vollständig ausgewaschen.

Der Wolframgehalt darin wurde theils durch Verbrennen zu Säure, theils durch Reduction zu Metall, für sich oder in Wasserstoffgas, bestimmt *). Hierbei wurde mit Substanz von verschiedener Bereitung, ja mit Substanz von derselben Bereitung, aber von ungleichen Stellen im Rohr, bei 12 Bestimmungen der Wolframgehalt zwischen 86,76 pC. als Minimum und 90,80 pC. als Maximum gefunden. Der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt zusammen und als Verlust genommen, variirten hiernach zwischen 13,24 und 9,20 pC.

Diese Abweichungen haben darin ihren Grund, daß diese Verbindung sowohl beim Erhitzen für sich als besonders in Wasserstoffgas außerordentlich leicht Stickstoff und Wasserstoff in Form von Ammoniak verliert und sich in eine andere mit höherem Wolframgehalt verwandelt. Bei ihrer Bildung aber sind die von der Einströmungsmündung des Ammoniaks entfernter liegenden Antheile zugleich der Einwirkung von freiem Wasserstoffgas ausgesetzt, sowohl darum, weil bei ihrer Bildung an sich schon Wasserstoffgas frei wird, als besonders darum,

*) Es ist zu bemerken, daß in Berzelius' letzten Atomgewichtstabellen das Äquivalent des Wolframs durch einen Druckfehler überall unrichtig zu 1188,36 angegeben ist, statt zu 1183,36.

weil dieser Körper in einem merkwürdig hohen Grade die Eigenschaft besitzt, die Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile bei einer Temperatur zu disponiren, bei der es für sich in einem Glasrohr durchaus nicht zerlegt werden würde.

Diejenige Art der Verbindung, welche 90,80 pC. Wolfram gegeben hatte, gab beim Glühen mit Natronkalk, mit all' der Vorsicht ausgeführt wie bei einer organischen Stickstoffbestimmung, eine Quantität Platinsalmiak, welche 8,24 pC. Stickstoff entsprach.

Für die Bestimmung des Wolframs wurde die Substanz in Quantitäten von 2,0 bis 0,5 Grm. angewendet. Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden 2,463 Grm. Platinsalmiak erhalten.

Aus den Resultaten dieser Analysen glaube ich folgern zu können, daß es zwei unter einander sehr ähnliche Verbindungen zwischen Stickstoffwolfram und Amidwolfram gibt, von denen die eine $2 \text{ W N} + \text{W N H}^2$, die andere $\text{W}^2 \text{ N} + \text{W N H}^2$ ist.

Die Verbindung $2 \text{ W N} + \text{W N H}^2$ enthält :

| Nach der Formel | | | gefunden |
|-----------------|-------|---------|----------|
| Wolfram | „ | 86,58 | 86,76 |
| Stickstoff | 12,81 | } 13,42 | } 13,24. |
| Wasserstoff | 0,61 | | |

Bei ihrer Bildung zersetzen sich 3 W Cl^3 mit 9 N H^3 und geben $\text{W}^2 \text{ N}^3 \text{ H}^2$ ($= 2 \text{ W N} + \text{W N H}^2$), $6 \text{ N H}^4 \text{ Cl}$ und 1 H als Gas.

Wird diese Verbindung bis zu einer gewissen Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, so wird 1 Aeq. Stickstoff als Ammoniak weggeführt und es entsteht die zweite Verbindung $= \text{W}^2 \text{ N} + \text{W N H}^2$, welche sich im Aeufsern durch die grauliche Farbe ihres Pulvers unterscheidet.

Diese zweite Verbindung besteht aus :

| | Nach der Formel | gefunden |
|-------------|-----------------|----------|
| Wolfram | 90,44 | 90,80 |
| Stickstoff | 8,92 | 8,24 |
| Wasserstoff | 0,64 | „ |

Eine ähnliche Verwandlung erleidet die erste Verbindung durch bloßes Erhitzen für sich, wodurch aber offenbar je nach der Temperatur variirende Gemenge entstehen. Bei starker Glühhitze geben beide schon für sich reines Metall.

Auf nassem Wege sind diese Verbindungen nicht hervorzubringen. Wolframchlorür wird, wie ich schon früher gefunden hatte, von liquidem concentrirtem Ammoniak unter Wasserstoffgasentwicklung zu wolframsaurem Salz aufgelöst.

Wolframnitretamidoxyd, $3 \text{ W N} + \text{W}^2 \text{ NH}^2 + 2 \text{ W O}^2$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniakgas auf erhitze Wolframsäure. Es ist aber sehr schwer, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da auch sie in höherer Temperatur, sowohl durch Wasserstoffgas, als auch schon für sich, Stickstoff und Wasserstoff verliert.

Die zu ihrer Darstellung angewandte Wolframsäure war durch Glühen des krystallisirten Ammoniaksalzes bereitet. Die Säure, fein gerieben, wurde in einem langen Glasrohr, dünn ausgebreitet und unter häufigem Umdrehen des Rohres, so lange bis kaum zum sichtbaren Glühen in einem Strom von getrocknetem Ammoniakgas erhitzt, bis sich keine Spur von Wasser mehr bildete. Hierbei sieht man, daß auch diese Verbindung in hohem Grade zersetzend auf das Ammoniakgas wirkt bei einer Temperatur, bei der es für sich durchaus nicht zersetzt werden würde. Geschieht die Operation in einem Porcellanrohr bei Silberschmelzhitze, so erhält man nur Wolframmetall oder variirende Gemenge von diesem und der Verbindung.

Diese Verbindung ist rein schwarz. Wendet man zu ihrer Bereitung unzerriebene Säure in Afterkrystallen nach dem Ammoniaksalz an, so erhält man die Verbindung ebenfalls als

Pseudomorphose in halbm Metallglänzenden schwarzen Schuppen. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie Ammoniak. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Kalilauge entwickelt nur dann etwas Ammoniak damit und zieht etwas Wolframsäure aus, wenn die Verwandlung nicht ganz vollständig war. Von unterchlorigsaurem Natron wird sie unter Entwicklung von Stickgas und dem Geruch nach Chlorstickstoff allmählig zu wolframsaurem Salz aufgelöst. An der Luft erhitzt, verbrennt sie unter lebhaftem Verglimmen zu gelber Wolframsäure. Mit Kupferoxyd oder Mennige erhitzt, verbrennt sie unter schwachem Verglimmen, — eine Eigenschaft, die übrigens auch das reine Wolframoxyd und noch mehr das Metall besitzt. In Wasserstoffgas stark geglüht, wird sie, unter Bildung von Ammoniak und Wasser, vollständig zu Metall reducirt. In einem zugeschmolzenen Rohr mit Wasser bis zu 230° erhitzt, wird sie nicht verändert.

Der Wolframgehalt wurde theils durch Verbrennen der Verbindung zu Säure, theils durch Reduction in Wasserstoffgas bestimmt. Bei 9 Versuchen mit Substanz meist von verschiedener Bereitung und zum Theil mit Quantitäten von mehreren Grammen wurden 87,65 pC. Wolfram als Minimum und 88,47 pC. als Maximum gefunden, folglich für Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, als Verlust genommen, 12,35 pC. als Maximum und 11,53 pC. als Minimum.

Das Mittel aus diesen 9 Bestimmungen ist 88,03 pC. Wolfram und 12,04 für die anderen Bestandtheile, deren directe Bestimmung folgende Data gab :

1,1805 Grm. der Substanz gaben bei der Reduction in Wasserstoffgas in einem Porcellanrohr, welches mit einem kleinen, mit Stückchen von Kalihydrat gefüllten Rohr verbunden war, 0,073 Wasser, entsprechend 5,49 pC. Sauerstoff.

Es wurden hierbei 1,0395 Grm. oder 88,05 pC. graues Metall erhalten. Der ganze Gewichtsverlust betrug also 11,95 pC.

Bei einem anderen Versuch gaben 0,887 Grm. Substanz 0,038 Wasser, entsprechend 3,80 pC. Sauerstoff. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen ist 4,64.

Mehrere andere Versuche, mit kleineren Mengen von Substanz von verschiedener Bereitung angestellt, gaben alle einen höheren Sauerstoffgehalt, was von einem Gehalt an beigemengtem freiem Oxyd, vielleicht auch von Feuchtigkeit des Wasserstoffgases herrühren kann, obgleich dieses zur Austrocknung durch Schwefelsäure und nachher noch durch Chlorcalcium geleitet wurde.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurden 1,403 Grm. Substanz mit Natronkalk geglüht und dadurch 1,587 Grm. Platinsalmiak erhalten, entsprechend 7,15 pC. Stickstoff.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurden 1,383 Grm. Substanz mit frisch geglühter, halb zersetzter Mennige in grossem Ueberschufs vermischt, das Rohr bei 50° wiederholt ausgepumpt und geglüht. Hierdurch wurden nur 0,025 Grm. Wasser erhalten, entsprechend 0,20 pC. Wasserstoff.

Die mangelhafte Uebereinstimmung der für den Stickstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen mit denen, die ich für die wahrscheinlich richtigen halte, hat wahrscheinlich darin ihren Grund, dafs diese Verbindung an und für sich schon sehr leicht Ammoniak verliert, wenn sie nicht in einer Atmosphäre von Ammoniakgas erhitzt wird.

Jedenfalls scheinen mir diese analytischen Resultate, verglichen mit dem ganzen Verhalten dieses Körpers und seiner Entstehung, mit keiner anderen wahrscheinlichen Zusammensetzung als der oben durch die Formel ausgedrückten vereinbar zu seyn. Hiernach würde diese Verbindung bestehen aus :

| | Nach der Formel | gefunden |
|-------------|-----------------|----------|
| Wolfram | 88,04 | 88,03 |
| Stickstoff | 7,44 | 7,15 |
| Wasserstoff | 0,27 | 0,20 |
| Sauerstoff | 4,25 | 4,64. |

Die wechselseitige Zersetzung zwischen Wolframsäure und Ammoniak ist also hiernach nicht so einfach, wie man nach der Zusammensetzung beider hätte vermuthen können, wonach aus 1 Aeq. Wolframsäure und 1 Aeq. Ammoniak gerade auf 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Stickstoffwolfram = $W N$ entstehen könnten, welches letztere 87,11 pC., also ziemlich nahe dieselbe Wolframmenge enthalten würde, wie die wirklich entstehende Verbindung.

Dieselbe oder eine ganz ähnliche oxydhaltige Verbindung entsteht, wenn man wolframsaures Kali mit einem Ueberschufs von Salmiak vermischt, mit einer Lage von Chlorkalium bedeckt und in einem Platintiegel bei starker Glühhitze schmilzt. Bei Auflösung der Masse in Wasser und Ausziehen von unzersetztem saurem wolframsaurem Salz mit verdünnter Kalilauge bleibt ein kohlschwarzer, schwerer Körper zurück, welcher diese Verbindung ist. Bei 100facher Vergrößerung erkennt man, daß er aus metallglänzenden, dunkeleisenschwarzen Partikeln besteht. Es ist dies derselbe Körper, den ich vor 26 Jahren irrigerweise für ein schwarzes Wolframoxyd gehalten und als solches beschrieben habe *). Aber er enthält sowohl Stickstoff als Wasserstoff und entwickelt nicht allein beim Schmelzen mit Kalihydrat, sondern auch beim Erhitzen für sich eine Menge Ammoniak. Dieser Wasserstoffgehalt ist mir, ich gestehe es, in Betracht der Bildung dieses Körpers bei starker Glühhitze, unerklärlich, wenn man nicht annehmen will, daß er erst durch die zur Isolirung der Verbindung nothwendige Behandlung mit Wasser hineinkommt und diese Verbindung erst hierdurch aus einem anderen Körper entsteht. Auch ist es sonderbar, daß sie, in einem verschlossenen Gefäß einer starken Weißglühhitze ausgesetzt, reines Metall hinterläßt. Auch im Uebrigen verhält sie sich ganz wie die unmittelbar mit Ammoniakgas dargestellte.

*) Poggendorff's Annalen II, S. 347.

Ich fand darin zwischen 88 und 89 pC. Wolfram, aber bei der Behandlung mit Chlorgas, wodurch sie sich als Chlorür und Acichlorid verflüchtigt, stets auch 1 bis 2 pC. Kali.

Schmilzt man wolframsaures Natron mit Salmiak unter einer Lage von Kochsalz und behandelt dann die Masse mit Wasser und Kalilauge, so erhält man ein schwarzbraunes Product, welches unter dem Mikroskop als ein Gemenge von einem eisen-schwarzen und einem dunkel kupferrothen Körper zu erkennen ist. Letzterer ist wahrscheinlich das von mir früher beschriebene wolframsaure Wolframoxydnatron.

Durch gelindes Glühen von braunem Wolframoxyd in Ammoniakgas erhält man ebenfalls ein Stickstoff und Wasserstoff enthaltendes Product, aber gemengt mit unverändertem Oxyd, wie auch die braunschwarze Farbe zeigt. Bei starker Glühhitze im Porcellanrohr erhält man reines Metall.

Ich will hier bemerken, daß ich Berzelius' Angabe, daß Wolframoxyd werde bei starker Glühhitze durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt, nicht bestätigt gefunden habe. Nach meiner Beobachtung wird Wolframsäure bei starker Silberschmelzhitze nur zu Oxyd reducirt und dieses dann nicht weiter verändert. Jene Angabe bezieht sich wahrscheinlich auf ein alkalibaltiges Oxyd. Das reine Wolframoxyd ist schön braun mit einem violetten Schein. Bei 100facher Vergrößerung erscheint es metallisch glänzend, ungefähr von der Farbe des Kanonenmetalls, und zusammengesintert, wie krystallinisch.

Es ist mir nicht gelungen, ein wasserstoffreies Stickstoffwolfram hervorzubringen. Durch Glühen von Wolframsäure in Cyangas entstand, unter Bildung von viel Kohlenoxydgas, ein schwarzer, halb metallglänzender Körper, der mit Kalihydrat nur wenig, aber deutlich Ammoniak entwickelte, also Stickstoff enthielt, aber, wie die Verbrennung in Chlorgas zeigte, mit Kohle innig gemengt war. Er enthielt 94,5 pC. Metall.

Ueber das Verhalten einiger fetten Oele zu saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure;

von G. Arzbächer.

Die Zersetzung, welche die Oelsäure, Margarinsäure, sowie verschiedene Oele unter dem Einfluss von Salpetersäure erleiden, ist schon von verschiedenen Chemikern untersucht worden. Man weiß durch die schönen Untersuchungen von Laurent, Bromeis und Redtenbacher, dass die Oelsäure z. B. bei der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure eine Reihe flüchtiger Säuren von der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2n} O_4$ liefert, während im Rückstand zum Theil eine Reihe anderer Säuren, von der allgemeinen Formel: $C_n H_{n-1} O_4$ bleibt, deren erstes Glied die Oxalsäure ist. Andere Fette geben dagegen bei Behandlung mit Salpetersäure vorzugsweise ein einziges Glied einer jeden dieser Reihen; so hat uns die Untersuchung Tilley's *) gelehrt, dass das Ricinusöl unter denselben oxydirenden Einflüssen, als flüchtiges Product hauptsächlich Oenanthylsäure und im Rückstande Korksäure und Oxalsäure liefert.

Die Producte, welche man aus diesen Körpern durch andere Oxydationsmittel erhält, sind bis jetzt nicht bekannt gewesen, und ich habe deshalb einige Versuche in dieser Richtung angestellt und mich dabei der Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure bedient. Ich durfte hoffen, hierdurch leichter den zersetzenden Einfluss, welchen die Salpetersäure auf die einmal gebildeten Producte ausübt, zu vermeiden und somit statt einer Reihe theilweise secundärer Zersetzungsproducte die primären zu erhalten.

Die Einwirkung einer Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf die Oele ist sehr verschieden, während

*) Diese Annalen Bd. XXXIX, S. 160.

ich bei Ricinusöl und Leinöl eine sehr verdünnte Lösung dieses Gemisches anwenden konnte, mußte ich bei Talg, Olein, Mohnöl, Stearinsäure und Margarinsäure eine verhältnißmäßig sehr concentrirte Lösung gebrauchen. Die erste Einwirkung beim Erwärmen ist gewöhnlich sehr heftig, die Masse steigt und es destilliren sehr sauer reagirende, stark riechende Dämpfe über, und auf dem mit übergehenden Wasser schwimmen mehr oder weniger Oeltropfen. Wegen dieser starken Einwirkung muß man zuerst nur wenig der obengenannten Lösung zusetzen; ist das erste Aufschäumen vorüber, so geht das Sieden ruhig von statten. Das angewandte Oel wird dickflüssig und destillirt man mit der Vorsicht, daß es nie an einer gewissen Menge Wasser fehlt, damit die überschüssige Schwefelsäure nicht auf das Oel einwirken und schweflige Säure bilden kann, so geht das Oel bei hinreichender Chromsäure in eine feste schwarze Masse über.

Die Oele, die ich auf diese Weise einer genaueren Untersuchung unterwarf, waren das Ricinusöl und das Mohnöl, und zwar deßwegen, weil sie mir analoge Producte zu liefern schienen.

Behandelt man das Ricinusöl in einer Retorte mit einer Mischung von 4 Thln. saurem chromsaurem Kali mit 5 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, so entsteht, wie oben bemerkt, beim Erwärmen eine heftige Einwirkung, nach welcher das Gemisch ruhig siedet, und setzt man nun nach und nach von der heißen Lösung immer so viel zu, als es sich mit der Einwirkung verträgt, so destillirt eine reichliche Masse eines Oeles über, welches auf der sauren Flüssigkeit schwimmt und abgenommen wird. Am besten scheidet man das Oel von der Flüssigkeit durch eine Florentiner Flasche.

Das von dem Oele getrennte Wasser hatte einen starken, eigenthümlichen Geruch und saure Reaction; es wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und in einer Retorte zum Sieden erhitzt. Mit den Wasserdämpfen ging ein öliger Körper über, welcher

den mehrerwähnten Geruch in hohem Grade besafs, völlig neutral war und sich etwas in Wasser löste, dem er seinen Geruch mittheilte.

Sobald nichts mehr von dem neutralen Körper überging, wurde die Destillation unterbrochen, der nun geruchlose Rückstand filtrirt und im Wasserbade in einer bedeckten Schaale zur Trockne verdunstet. Der Rückstand bildete eine weifse Salzmasse, die in Alkohol gelöst wurde und nach dem Filtriren beim Erkalten zu einer festen Masse gestand. Das Salz wurde auf ein Filter gebracht, mit kaltem Alkohol gewaschen und darauf nochmals aus 85procentigem Alkohol umkrystallisirt. So behandelt stellte das Salz kleine weifse, glänzende Schuppen dar, die von kaltem Wasser nur schwierig benetzt wurden, sich jedoch leicht in heifsem Wasser lösten, noch leichter in 85 pC. Alkohol, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig wieder herausfielen. Die Verbrennung zeigte, dafs dieses Salz önanthylsaurer Baryt war.

0,252 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,390 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

0,228 Grm. Substanz gaben 0,133 schwefelsauren Baryt.

0,064 Grm. Silbersalz hinterliefsen 0,029 Silber, entsprechend 48,64 Silberoxyd.

Hiernach berechnet sich die Formel :



und für das Silbersalz : $\text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{O}_3, \text{AgO}$

| | berechnet | gefunden |
|------------|--------------|---------------|
| Säure | 51,34 | 51,36 |
| Silberoxyd | 48,66 | 48,64 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

| | berechnet | gefunden |
|-------|--------------|---------------|
| 14 C | 41,98 | 42,14 |
| 13 H | 6,51 | 7,02 |
| 3 O | 13,07 | 12,57 |
| 1 BaO | 38,44 | 38,27 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Das durch die Florentiner Flasche getrennte Oel enthielt, wie der Geruch und die Reaction zeigte, neben Oenanthylsäurehydrat noch von dem neutralen Körper. Es wurde mit einer Lösung von Natronhydrat gesättigt und mit Wasser destillirt. Der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt lieferte bei der Destillation mit Wasser reines farbloses Oenanthylsäurehydrat.

Der von der Oenanthylsäure getrennte Körper wurde vom Wasser abgenommen, zuerst für sich nochmals destillirt, darauf mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Er stellte eine farblose, leicht flüssige, brennend schmeckende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, die nur wenig löslich in Wasser ist, sich jedoch in Alkohol in jedem Verhältnisse löst. Mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak bildet sie in der spirituösen Lösung einen weissen, am Licht schnell schwarz werdenden Niederschlag, der sich unter theilweiser Zersetzung in Alkohol löst und beim Erkalten wieder abgeschieden wird. Mit demselben Silbersalz in der wässerigen Lösung im Wasserbade längere Zeit erhitzt entsteht der die Aldehyde charakterisirende Silberspiegel im hohen Grade. Von Salpetersäure wird er mit Heftigkeit zersetzt.

Durch die Verbrennung dieses Körpers mit Kupferoxyd wurden Zahlen erhalten, welche die Vermuthung, daß er in die Reihe der Aldehyde gehöre, bestärkt.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,414 Kohlensäure und 0,176 Wasser.

Die procentische Zusammensetzung wäre hiernach :

| | |
|-------|---------|
| C | 69,25 |
| H | 12,05 |
| O | 18,70 |
| <hr/> | |
| | 100,00. |

Nach diesen Zahlen verhält sich der Kohlenstoff zum Wasser- und Sauerstoff wie 5 : 5,3 : 1, oder doppelt genommen :

$C_{10} H_{10} O_2$, was der Formel des Aldehyds der Baldriansäure entspricht.

Ob dieser Körper nun wirklich das Aldehyd der Baldriansäure ist, müssen spätere Versuche lehren, da mir zu den Versuchen, die ich darüber anstellte, nicht hinreichend Material zu Gebote stand, um diese Frage mit Gewissheit zu entscheiden. Ich versuchte ihn durch Sauerstoffzufuhr in Baldriansäure überzuführen, und zwar vermittelst Kalihydrat. Zu dem Ende erhitze ich eine gewisse Menge mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol im Wasserbade so lange, bis der frühere Geruch völlig verschwunden war und dampfte die braun gewordene Masse zur Trockne ab. Die erhaltene Salzmasse wurde durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein brauner harziger Körper abschied, der abgenommen wurde und in einem Kolben mit Wasser, dem zur Sättigung der etwa vorhandenen Essigsäure etwas Natronlauge zugesetzt war, destillirt. Das übergehende Wasser reagirte sauer und auf der Oberfläche zeigten sich kleine Oeltropfen; die ganze Masse wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, im Wasserbade verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen. Aus dem Barytsalz stellte ich das Silbersalz dar, dessen Menge jedoch so gering war, daß ich nur einige Atomgewichtsbestimmungen machen konnte, deren Resultat natürlich nicht als entscheidend angenommen werden kann. Der Silberoxydgehalt schwankte zwischen 53,96 und 54,30 pC.

Mohnöl auf dieselbe Weise wie das Ricinusöl behandelt, lieferte dem Geruch nach dieselben Producte. Es wurde bei der Destillation grade wie früher verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß statt der oben angegebenen verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali eine concentrirtere angewandt wurde. Die Lösung bestand aus 4 Thln. saurem chromsaurem Kali, 5 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser. Wurde Anfangs mehr Wasser genommen, so entstand keine Einwirkung

beim Erwärmen und das überschüssige Wasser destillirt unter Stofsen nur schwierig ab; ist die erste Einwirkung vorüber, so kann man eine verdünntere Lösung anwenden. Die Destillation geht unter denselben Erscheinungen vor sich, doch muß man mehr darauf achten, daß bei der geringen Menge Wasser, die vorhanden ist, die überschüssige Schwefelsäure nicht auf das unzersetzte Oel einwirke. Bei 100° C. geht nur wenig Oel über; wohl aber einige Grade über 100 ; war die Temperatur bis auf 120° gestiegen, so setzte ich eine verdünnte kochende Lösung des chromsauren Kali's zu. In höherer Temperatur bei 130 — 150° geht ein festes Fett über. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, der neutrale Körper durch Destillation grade wie früher getrennt, der Rückstand abgedampft und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schon die Krystallform des neu gebildeten Barytsalzes zeigte, daß ich es mit einem anderen Salze als önanthylsaurem Baryt zu thun hatte; die erste Krystallisation war blättrig, die letzte hingegen zusammengruppirte Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich waren. Sie wurden aus letzterem einigemal umkrystallisirt der Verbrennung unterworfen, welche zeigte, daß es capronsaurer Baryt war.

0,325 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,464 Kohlensäure und 0,173 Wasser.

0,133 Grm. Substanz lieferten 0,086 BaO, SO₃, was in 100 Theilen ausmacht :

| | | berechnet | gefunden |
|----|-------|--------------|---------------|
| 12 | At. C | 39,76 | 38,92 |
| 11 | „ H | 5,95 | 5,91 |
| 3 | „ O | 12,76 | 13,24 |
| 1 | „ BaO | 41,53 | 41,93 |
| | | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Da auf diese Art aus dem sauren Wasser nur wenig Barytsalz erhalten wurde, so wurden die von dem neutralen Körper getrennten Säuren mit Baryt gesättigt.

Der aus dem Mohnöl erhaltene indifferente Körper stimmt in seinen äusseren Eigenschaften vollkommen mit dem aus Ricinusöl erhaltenen überein; die Verbrennung bestätigte dies auch hinsichtlich seiner Zusammensetzung.

0,179 Grm. Substanz lieferten 0,450 Kohlensäure und 0,190 Wasser; in Procenten :

| | |
|-------|---------|
| C | 68,54 |
| H | 11,78 |
| O | 19,68 |
| <hr/> | |
| | 100,00. |

Wie es mir schien, liefert das Ricinusöl bei weitem mehr saure Producte als das Mohnöl und ich halte die Methode, Oenanthylsäure aus Ricinusöl durch den Oxydationsproceß darzustellen, grade nicht für unpraktisch.

Außer diesen beiden Oelen prüfte ich noch Olein, wie es aus den Stearinsäurefabriken zu erhalten ist, es lieferte jedoch ein dem Geruch nach ganz verschiedenes Destillat, welches ebenfalls sauer reagierte und mit dem aus Talg und Rüböl erhaltenen ähnlich zu seyn schien. Am leichtesten von allen diesen Oelen oxydirt sich das Leinöl, es liefert ebenfalls ein saures, stark riechendes Destillat.

Methode zur Darstellung gröfserer Mengen von Metacetonsäure;

von Dr. *Franz Keller*.

Bei einem Versuche, den ich zur Ermittlung der bei dem Contact von Kleie mit thierischen Häuten (Kleienbeitze der Weifgerber) sich bildenden Säuren anstellte, erhielt ich statt der vermutheten Essigsäure und Buttersäure reichliche Mengen von Metacetonsäure. Die geringen Mengen, in denen diese inter-

essante Säure, deren wirkliche Existenz noch vor Kurzem in Frage gestellt wurde, auf anderen weit umständlicheren Wegen erhalten wird, machte das nachstehende Verfahren höchst empfehlenswerth. Eine beliebige Portion Waizenkleie (2—3 Pfd.) wird mit dem 10fachen Gewichte Wasser von 50—60° zu einem Brei angerührt, mit dem vierten Theile gröblich zerschnittener Lederabfälle (am besten Abschabsel von gegerbtem Rindleder) untermengt und nach Zusatz von gepulverter Kreide an einem warmen Orte der Gährung überlassen. In 3—4 Wochen im Winter — im Sommer in wenigen Tagen — ist der Proceß vollendet, was man an dem Zusammensinken der vorher schwammig aufgetriebenen Masse erkennt. Man colirt, laugt mit heißem Wasser aus, verwandelt in Natronsalz, dampft ab und scheidet die Säure mit Schwefelsäure ab. Zur Trennung der von mir vermutheten Säuren wurde ein Theil mit kohlensaurem Natron gesättigt, der Rest zugegeben und von dem Salzurückstande abdestillirt. Dieser gab sich als ein Gemenge von essigsaurem und metacetonsaurem Natron zu erkennen. Bei allen weiteren Versuchen, außer der Metacetonsäure noch eine andere Säure aufzufinden, erwiesen sich die aus den Rückständen dargestellten Silbersalze gleich zusammengesetzt.

0,216 Grm. Silbersalz gaben 0,128 met. Silber = 59,25 pC.

0,173 lieferten 0,102 = 58,96 pC.

0,281 Grm. hinterließen 0,166 met. Silber = 59,32 pC.

Metacetonsaures Silberoxyd enthält der Berechnung nach 59,55 pC.

Die Verbrennung des Silbersalzes bestätigte das Atomgewicht der Säure vollkommen.

0,307 Grm. lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,222 CO₂ = 0,0589 C, 0,076 HO = 0,0084 H.

In Procenten :

| | berechnet | gefunden |
|----------------|-----------|----------|
| C ₆ | 19,89 | 19,73 |
| H ₅ | 2,76 | 2,72 |
| Ag | 59,55 | 59,32 |
| O ₄ | 17,80 | 18,23 |
| | 100,00. | |

Das frisch gefällte Silbersalz liefs sich ohne bedeutende Schwärzung aus heifsem Wasser umkrystallisiren, das einmal über Schwefelsäure getrocknete wird beim Kochen mit Wasser grōfstentheils zersetzt.

Das Bleisalz, dargestellt durch Sättigen der reinen Säure mit Bleioxydhydrat, stellte eine strahlig krystallinische Masse dar, welche in der Wärme der Hand zu einer klebrigen Flüssigkeit zerfließt.

Das Barytsalz trocknete zu einer gummiartigen Masse ein, welche nach einiger Zeit zu blumenkohlähnlichen Büscheln aufschwoll, die an der Luft verwitterten und zerfielen.

Das Salz enthält 36,38 pC. Krystallwasser (9 At.), welche es beim Erwärmen bis 140° verliert. 1,430 Grm. hinterließen, mit Schwefelsäure behandelt, 1,186 BaO SO₃ = 54,42 pC. Baryt.

Das Natronsalz konnte nur einmal, nachdem es zum Schmelzen erhitzt und in möglichst wenig Wasser gelöst worden, zum Krystallisiren gebracht werden. In der Regel wurde es als talgartige Masse gewonnen.

Sämmtliche Salze zeigten, in kleinen Stücken auf Wasser geworfen, die rotirende Bewegung der buttersauren Salze.



Ueber die Constitution einiger Alkaloide; vorläufige Mittheilung von *Theodor Wertheim*.

1) Behandelt man Narcotin bei einer Temperatur von 220° C. mit einem Ueberschuss von Kali- oder Natronhydrat, so erhält man ein farbloses Destillat von stechend ammoniakalischem Geruche und beissendem Geschmack. Die Dämpfe desselben bläuen rothes Lackmuspapier und bilden weisse Nebel mit Salzsäure. Das Destillat verdankt diese Eigenschaften der Gegenwart einer sehr flüchtigen flüssigen Basis, deren concentrirte wässerige Lösung es darstellt. Verdünnt man dieselbe mit viel Wasser, so tritt neben dem ammoniakalischen Geruche ein eigenthümlicher Beigeruch nach eingesalzenen Häringen hervor; der Geschmack der verdünnten Lösung ist schwach bitter. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet diese Basis in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Aus der concentrirten weingeistigen Lösung der salzsauren Verbindung wird durch Platinchlorid das Platindoppelsalz als amorpher hellgelber Niederschlag gefällt. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich in ausgezeichnet schönen Krystalldrusen von hell orangenrother Farbe aus. Beim Erhitzen auf 100° nimmt das vollkommen reine Platindoppelsalz in schwachem Grade den oben erwähnten Geruch nach Häringen an, ohne sich jedoch irgend merklich zu verändern. Genau stimmende Analysen desselben gaben die Formel: $C_6 H_9 N + Cl H + Pt Cl_2$, woraus sich sofort für die Basis selbst der Ausdruck: $C_6 H_9 N$ ergibt. Ein Blick auf diese Formel und auf das dargelegte Bild der Eigenschaften dieser Basis zeigt sogleich, dass sie in die Reihe der jüngst von A. Wurtz entdeckten Basen gehört, in welcher sie dasjenige Glied repräsentirt das dem hypothetischen Aether: $C_6 H_7 O$ entspricht. Die neue Basis muss demnach als: $C_6 H_7, N H_2$ oder als: $C_6 H_9, N H_3$ betrachtet werden. Da Wurtz die Namen seiner

Basen von der Nomenclatur der entsprechenden Alkoholreihe abgeleitet hat, so erscheint es wünschenswerth, auch für diese Basis den Namen in analoger Weise zu bilden. Würde man etwa für das Alkoholradical : $C_6 H_7$ den Namen Oenyl wählen, den Berzelius einmal für Kane's Mesityl vorschlug, so würde die neue Basis den Namen Oenylamin oder Oenyliak erhalten, was jedenfalls auch kürzer und wohlklingender wäre, als die Namen Metacetamin oder Metacetak, die man von der Metacetonensäure ableiten könnte.

Es fragt sich nun zunächst, wie diese Basis aus dem Atom des Narcotins hervorgegangen ist. Könnte man sie darin präexistirend annehmen, so würde sich für das Narcotin der Ausdruck: $(C_6 H_9 N + C_{40} H_{16} O_{14})$ oder: $(C_6 H_9 N + 2[C_{20} H_8 O_7])$ ergeben. Die Gruppe: $C_{20} H_8 O_7$ unterscheidet sich aber von dem Complex der Opiansäure blofs durch ein Minus von 2 Aeq. Sauerstoff, so dafs dieser Spaltung zufolge das Narcotin als Verbindung von 1 Aeq. Oenylamin mit 2 Aeq. einer Säure gedacht werden dürfte, die man opianige Säure nennen könnte. Allein so plausibel auch diese Betrachtung an und für sich wäre, so ist doch offenbar das Cotarnin, das von Wöhler und von Blyth erhalten wurde, ein näheres Zersetzungsproduct des Narcotins, als das Oenylamin und man ist weit eher berechtigt anzunehmen, dafs das Cotarnin in dem Atom des Narcotins ursprünglich enthalten ist und dafs erst aus dem Cotarnin durch eine Spaltung in zweiter Reihe das Oenylamin entsteht. — Nimmt man mit Wöhler im Cotarnin 26 Aeq. Kohlenstoff an, so bleibt nach Abzug des Oenylamins gleichfalls eine Gruppe als Rest, aus der durch einfache Oxydation Opiansäure entstehen kann. Wahrscheinlich wird sich also nach gehöriger Feststellung des Ausdruckes für das Cotarnin der richtige Gesichtspunct für eine gemeinsame Auffassung beider Zersetzungsweisen ohne grofse Schwierigkeit ergeben. Ich beabsichtige in dieser Richtung directe Versuche mit Cotarnin anzustellen.

2) Behandelt man Morphin bei einer Temperatur von 200° C. mit einem Ueberschusse von Kalihydrat, so erhält man ein Destillat, dessen äussere Eigenschaften von denen des oben beschriebenen nur wenig abweichen. Der Geruch desselben ist gleichfalls stechend ammoniakalisch, der Geschmack scharf und brennend. Die schwefelsaure Verbindung der Basis, die diesen Reactionen zu Grunde liegt, ist in Weingeist nur sehr wenig löslich; die salzsaure Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als einen blafsgelben Niederschlag. In Wasser ist es leicht löslich, besonders beim Erwärmen und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung in der Form von schönen goldglänzenden Krystallschüppchen ab. Die Zusammensetzung dieses Platindoppelsalzes ist $= C_2 H_5 N + Cl H + Pt Cl_2$; die Basis erhält somit die Formel: $C_2 H_5 N$, d. i. die Formel von Methylamin. Weitere Versuche, mit deren Ausführung ich gegenwärtig beschäftigt bin, werden hoffentlich die erwünschten Aufschlüsse über die Entstehung dieser Base aus dem Morphin liefern.

3) Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Chinin: Chinolin. Vermeidet man bei diesem Proceß eine zu hohe Temperatur, so findet man in dem Rückstande der Destillation grössere oder kleinere Mengen von Ameisensäurem Kali. Eine Temperatur von $180-190^{\circ}$ C. ist hinreichend, diese Zersetzung zu bewirken. Um einen festen Anhaltspunct für die Erklärung der hierbei stattfindenden Einwirkung zu gewinnen, erschien es vor Allem nöthig, die Formel des Chinins einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Ende wurde zuerst das schwefelcyanwasserstoffsäure Salz dieser Base dargestellt. Es gelang dasselbe in schönen hell citronengelben Krystallen des hemiorthotypen Systems, von solcher Grösse und Regelmässigkeit zu erhalten, dass sie einer genauen Messung mittelst des Reflexionsgoniometers unterzogen

werden konnten. Analysen dieser Verbindung, welche sowohl untereinander, als mit dem Resultat der Berechnung sehr gut übereinstimmten, gaben die Formel: $C_{20} H_{12} N O_2 + C_2 N S_2 H$. Daraus ergibt sich für das Chinin der Ausdruck: $C_{20} H_{12} NO_2$, also dieselbe Formel, die von Liebig schon vor einer Reihe von Jahren für dasselbe aufgestellt, aber seither von Laurent und anderen Chemikern vielfach bestritten worden war. Zu noch größerer Sicherheit wurden noch mehrere andere schön krystallisirte Verbindungen des Chinins dargestellt und analysirt. Ihre Untersuchung führte mit völliger Uebereinstimmung zu dem gleichen Resultate für die Zusammensetzung des Chinins. Die untersuchten Verbindungen waren: 1) eine Doppelverbindung von cyanwasserstoffsauem Chinin mit Platincyanür = $\overset{+}{\text{Chi Cy H}} + \text{Pt Cy} + 1 \text{ aq.}$; 2) eine Doppelverbindung von chlorwasserstoffsauem Chinin mit Platincyanid = $\overset{+}{\text{Chi Cl H}} + \text{Pt Cy}_2$; 3) eine Doppelverbindung von schwefelblausauem Chinin mit Quecksilbercyanid = $2 (\overset{+}{\text{Chi Cy S}_2 \text{ H}}) + \text{Hg Cy}$, und endlich eine ähnliche Verbindung von schwefelblausauem Chinin mit Quecksilberchlorid = $3 (\overset{+}{\text{Chi Cy S}_2 \text{ H}}) + 4 (\text{Hg Cl})$. Das schwefelcyanwasserstoffsauere Chinin und die Doppelverbindungen 1 und 2 waren durch Fällung der Lösung von schwefelsauem Chinin mittelst der Lösungen der entsprechenden Kalisalze dargestellt worden. Die Doppelverbindungen 3 und 4 wurden durch Fällung der Auflösung von schwefelcyanwasserstoffsauem Chinin mittelst der Lösungen von Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid erhalten.

Zieht man nun von dieser Formel des Chinins den Ausdruck für das Chinolin: $C_{18} H_8 N$ ab, so bleibt der Ausdruck: $C_2 H_4 O_2$ übrig. Aus dieser mit Methyloxydhydrat isomeren oder identischen Gruppe ist offenbar die Ameisensäure entstanden, die durch die Einwirkung des Kalihydrates erhalten wird. Man wäre also nach dem hier Mitgetheilten vielleicht berechtigt, das Chinin

als eine copulirte Verbindung von Chinolin mit Methyloxydhydrat oder einer damit isomeren Gruppe zu betrachten. Indessen liegt noch eine andere Vermuthung sehr nahe, die durch die wichtigen Entdeckungen, die neuerlich Wurtz veröffentlichte, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnen muß. Statt: $C_2 H_4 O_2 + C_{18} H_8 N$ kann nämlich auch gesetzt werden: $(C_2 H_2 + C_{18} H_8 N + 2 aq.)$ und das Chinin wäre dann als Methyliak anzusehen, in welchem das Ammoniak durch Chinolin ersetzt ist. Ich behalte mir vor, auch diesen Gegenstand baldmöglichst weiter zu verfolgen. Die Analysen, auf welche ich mich in den obigen Mittheilungen beziehe, werde ich, so wie die Details der bisherigen Versuche, zugleich mit den weiteren Ergebnissen der Untersuchung veröffentlichen.



Ueber die physiologischen Wirkungen analog con-
stituirtter organischer Materien;
von *J. Schlofsberger*.



Eine Reihe von Versuchen über die Wirkungen des chemisch reinen *Methyl-* und *Amylalkohols*, welche ich theils in Gemeinschaft mit Professor Griesinger, theils allein, an Hunden, Katzen und Kaninchen anstellte, führte zu folgenden, freilich immerhin fragmentarischen, Ergebnissen:

1) Beide Alkoholarten wirken auf den thierischen Organismus in einer dem (Aethyl-) Alkohol *höchst ähnlichen* Weise, indem sie ganz übereinstimmend in kleineren Gaben die Symptome leichter oder schwererer *Berausung*, bei gröfseren Dosen völlig *scheintodähnlichen* Schlaf hervorbringen. Der Amylalkohol scheint rücksichtlich der Energie seiner narcotischen Wirkung den absoluten Aethyl- oder Methylalkohol kaum zu übertreffen.

Große kräftige Hunde ertrugen selbst Dosen von 1 Unze Holzgeist oder $\frac{1}{2}$ Unze Fuselöl, ohne daß ihr Scheintod in wirklichen Tod überging.

2) Beide Alkohole werden, gerade wie es auch vom Aethylalkohol^o nachgewiesen ist, im *Blute sehr schnell zersetzt*, so daß oft schon nach wenigen Stunden ihr Geruch im Blute (selbst bei dessen Destillation) nicht mehr oder nur schwach zu erkennen ist. Dagegen wurde doch in zwei Fällen, wo eine halbe Stunde nach Injection einer beträchtlichen Gabe von Fuselöl in den Magen die Carotis geöffnet wurde, in deren Blute ein ganz deutlicher Fuselgeruch wahrgenommen; dasselbe gelang in mehreren Fällen bei dem Blute der Venae jugulares und des Herzens. Die Alkohole werden also, wenigstens theilweise, vom Magen aus *in das Blut als solche aufgenommen*.

In gewissen blutreichen Drüsen, wie der Milz und Leber, hielt der Geruch nach dem in den Magen gebrachten Alkohol noch am längsten und deutlichsten an. Dagegen konnte im *Gehirn* von Thieren, welche Holzgeist oder Fuselöl durch den Magen oder durch das Rectum eingespritzt erhalten hatten, *nie* ein unzweideutiger Geruch nach diesen Substanzen wahrgenommen werden.

3) Auf die *Schleimhäute* wirken die genannten wasserfreien Alkohole ebenfalls ganz in der Art des gemeinen Alkohols, indem sie das Epithelium derselben verändern, gleichsam austrocknen, oft leicht abziehbar machen und auf den Mucosen selbst stellenweise Röthungen und Blutunterlaufungen (Extravasate) erzeugen.

4) Die Frage, ob diese Alkohole bei ihrer Zersetzung innerhalb der Blutbahn in die ihnen entsprechenden *Säuren* sich umwandeln (verwesen), ehe sie vollständig verbrennen, könnte ich nicht zur vollständigen Lösung bringen, da die Versuchsergebnisse sich hierin widersprechen. Bei zwei Versuchen mit Einspritzung von Holzgeist in den Magen (bei Hunden), ließ

sich im Blute, nach Abscheidung seiner gerinnbaren Bestandtheile und bei der Destillation der übriggebliebenen Flüssigkeit mit ganz verdünnter Schwefelsäure, ein Destillat gewinnen, welches unzweideutige Reactionen von *Ameisensäure* (auf Silberoxyd, Quecksilberoxyd etc.) ergab. Bei gleicher Darreichung von Fuselöl dagegen konnte bei ähnlich eingeleiteter Prüfung des Blutes *keine Baldriansäure* nachgewiesen werden, deren Geruch sie doch so leicht erkennen läßt. Bekanntlich glauben Bouchardat und Sandras Spuren von Essigsäure im Blute solcher Thiere gefunden zu haben, welche ein mit Branntwein getränktes Futter genossen hatten. Uebrigens ist auch rückichtlich des ersterwähnten Resultats (mit Holzgeist) noch die Vorfrage zu lösen, ob das normale Blut von Hunden, namentlich bei gemischter Kost, nicht vielleicht Spuren von Ameisensäure enthält.

Mehrmals bemerkte ich an der Milz und Leber solcher Thiere, denen 1—4 Stunden vor ihrer Tödtung größere Gaben von Fuselöl beigebracht worden waren, bei *mehrtägigem Liegen jener Organe an der Luft* einen auffallend deutlichen und reinen Geruch nach Baldriansäure, während sie bei der Section selbst nur nach Fusel gerochen hatten. Der Baldriansäuregeruch begann, ehe Fäulniß eintrat; übrigens kam er aus mir unbekannten Ursachen nicht in allen Fällen zum Vorschein, selbst unter scheinbar vollständig gleichen Verhältnissen.

5) Im *Harne* der Thiere, die einmalige oder wiederholte Gaben jener Alkohole erhalten hatten, konnte in einzelnen Fällen ein Geruch nach dem angewandten Alkohol entdeckt werden, in anderen nicht. Dagegen gelang es mir nicht *einmal*, Ameisensäure oder Baldriansäure *sicher* darin aufzufinden.

Einige mit *Baldriansäure*, sowie mit *Buttersäure* angestellte Versuche bewiesen, daß diese *flüchtigen Säuren* aus der

Reihe : $C^n H^n + O^4$, ebenso wie es von der Essigsäure und Ameisensäure schon länger bekannt ist, im *concentrirten* Zustande in Magen gebracht, heftige Entzündung von dessen Schleimhaut, mit stellenweiser Erweichung und Blutaustritt, namentlich am Fundus desselben, erzeugen.

Ich hoffe demnächst Versuche mit den der Benzoëssäure ähnlichen Säuren anstellen zu können, wobei mir namentlich die Frage interessant scheint, ob diese Säuren ebenfalls als Hippursäure in den Harn übergehen (wie es von der Zimmtsäure schon behauptet worden ist), oder ob bei ihrer Darreichung analoge, aber nicht identische, gepaarte Säuren darin auftreten.



Briefliche Nachricht über einen Kohlenstickstoff und Schwefelgehalt gewisser Eisensorten ;

von Dr. A. Buchner sen.



Die merkwürdige Entdeckung Wöhler's, daß die schönen Titankrystalle aus den Hohofenschlacken von Rübeland eine Verbindung des Titans mit Kohlenstickstoff sind, erinnert an die bekannte Entdeckung vom Prof. Schafhäutl während seines Aufenthalts in England (1839), daß das *weiße Roheisen*, so wie auch der *englische Gussstahl* ausser Kohlenstoff auch *Stickstoff* enthält, den er quantitativ darin nachgewiesen hat *).

Da das gepulverte Eisen, welches für den Arzneigebrauch unter dem Namen *Ferrum alcoholisatum* im Drogenhandel vorkommt und womit die Fabrik von Friedr. Egloff in Reuta (in

*) Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie XIX, 168. XX, 484. XXI, 138, 140 und 151.

Tyrol) fast alle Drogenhandlungen und Apotheken wenigstens in Süddeutschland versieht, kein weiches Schmiedeeisen zu seyn scheint, denn es hinterläßt beim Auflösen in Salzsäure einen nicht unbedeutenden kohligen Rückstand, so wollte ich wissen, ob es auch Kohlenstickstoff enthält, wie das weisse Roheisen. Ich mengte daher 240 Gran dieses Eisenpulvers mit reinem kohlensaurem Kali, wovon ich mich überzeugt hatte, daß es keine Spur von Cyan, Chlor oder Schwefelsäure enthält. Das Pulver wurde in einem kleinen Retörtchen, deren Hals in Salzsäure tauchte, über freiem Kohlenfeuer anderthalb Stunden lang einer dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, wobei sich nur wenig Ammoniak entwickelte, denn das erzeugte Platinsalz ist so unbedeutend, daß es kaum der Mühe werth ist, dasselbe quantitativ zu bestimmen.

Das Kali in der Retorte trennte ich vom Eisen durch Wasser. Die klare farblose Solution gab mit Eisenchlorid, so wie mit schwefelsaurem Eisenoxyd, sogleich eine schöne blutrothe Tinctur, ohne Trübung bei alkalischer Reaction. Das mit Eisenpulver geglühte Kali enthält also, wie es scheint, *Schwefelcyankalium* *). Es war also zu vermuthen, daß das Tyroler Eisenpulver außer Kohlenstickstoffeisen auch Schwefeleisen enthalte; dieses fand ich vollkommen bestätigt, als ich einen Theil des Eisenpulvers in kochendem Königswasser auflöste und die Solution mit Chlorbarium prüfte, wobei sich eine sehr geringe Menge schwefelsauren Baryts niederschlug.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß das Schwefelcyankalium bei meinem Versuche durch die Einwirkung der atmosphärischen

*) Dieser Schluss bedarf weiterer Belege, denn Cyankalium und Schwefeleisen geben mit Wasser Blutlaugensalz und Schwefelkalium, sodann giebt Eisenoxydsalz in einer alkalischen Flüssigkeit, welche Schwefelcyankalium enthält, einen Niederschlag ohne blutrothe Färbung, letztere entsteht in einer sauren Flüssigkeit.

Luft auf das Kali und den Köhlen - und Schwefelgehalt des Eisens entstanden sey; denn die Retorte war klein und durch Salzsäure von dem Einfluß der äußern Luft abgesperrt, auch wurde die Luft aus der Retorte gleich Anfangs durch rasches Erhitzen ausgetrieben.

Uebrigens wünsche ich, daß mein Versuch nur als ein vorläufiger angesehen werden möge, der die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand zu lenken geeignet seyn dürfte.

Arsenikgehalt des Carlsbader Sprudelsteins.

Seitdem Walchner das allgemeine Vorkommen des Arsens in den ocherartigen Absätzen von Mineralquellen nachgewiesen hat, ist, so viel ich weiß, der Carlsbader Sprudelstein in dieser Hinsicht noch nicht geprüft worden. Die Hrn. Blum und Leddin haben unter meiner Leitung diese Untersuchung vorgenommen und haben auch in diesem Sinter einen ansehnlichen Arsenikgehalt aufgefunden.

100 Gramm von Eisenoxyd dunkelbraun gefärbter Sprudelstein, den ich unmittelbar von Carlsbad erhalten hatte, wurden in Salzsäure aufgelöst, bereitet vermittelt destillirter, geprüfter Schwefelsäure. Nachdem durch schweflige Säure das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und die überschüssige schweflige Säure durch Kochen ausgetrieben worden war, wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt.

Es wurden 0,446 Grm. rein gelbes Schwefelarsenik erhalten, woraus sowohl durch Cyankalium, als auch, nach vorhergegangener Oxydation, vermittelt des Marsh'schen Apparats Arsenik in metallischer Form dargestellt wurde.

In 1000 Theilen des dunkelgefärbten, sehr eisenhaltigen Sprudelsteins sind demnach 2,72 metallisches Arsenik, oder 3,72 arsenige Säure, oder 6,72 basisches arsenigsaures Eisenoxyd, Fe As , enthalten. Letzteres ist höchst wahrscheinlich die Form, in welcher es in diesem Sinter enthalten ist, wie aus den früheren Versuchen von Will *) über die Absätze aus anderen Quellen hervorzugehen scheint. W.

Notiz über die Bereitung der wasserfreien Blausäure.

L. Gmelin hat in seinem Handbuche der Chemie Bd. IV, S. 315 bei der von mir **) angegebenen Bereitungsweise der Blausäure einige Uebelstände hervorgehoben, die vollkommen gegründet, indessen leicht zu beseitigen sind. Ich halte daher diese Methode, auf deren erste Erfindung ich übrigens keinen Anspruch mache, noch immer für die leichteste und gefahrloseste, um durch eine einzige Operation wasserfreie Blausäure zu gewinnen.

Ein wesentlicher Umstand, der allerdings in der von mir gegebenen Zeichnung verfehlt wurde, ist, daß der Hals der Retorte in einem Winkel von ungefähr 45° aufrecht gestellt und zuweilen selbst schwach abgekühlt wird, damit sich hier das meiste Wasser condensire und wieder zurückfließe. Dann hat man ein Zerfließen des Chlorcalciums nicht zu befürchten. Indessen ist es gut, zwischen dem Retortenhalse und dem Uförmigen Chlorcalciumrohr *bc* noch ein kleines Zwischengefäß

*) Diese Annalen Bd. LXI, S. 195.

**) Berzelius Lehrbuch der Chemie I, S. 816, und Handwörterbuch der Chemie II, S. 406.

anzubringen, auf dessen Boden man eine Schicht von Chlorcalcium oder auch von rohem Cyankalium schütten kann. Das Chlorcalciumrohr kann gleich von Anfang an mit Wasser von etwa 30° umgeben werden; die Blausäure geht dann gleich gasförmig hindurch und wird dennoch vollkommen wasserfrei. Auch das Zwischengefäß muß in warmem Wasser stehen. Die Condensation des Blausäuregases bewirkt man dadurch immer am sichersten, daß man das schmale und hohe Condensationsgefäß *e* mit einem Gemische von Eis und Kochsalz umgibt. Die Blausäure wird dann krystallisirt erhalten, daher auch das Gefäß zuweilen etwas tiefer gestellt werden muß, damit die Mündung des Ableitungsrohrs *f* durch die erstarrende Säure nicht verschlossen wird.

Bei der Wohlfeilheit des Blutlaugensalzes halte ich dieses, ungeachtet es dabei nur partiell zersetzt wird, für das zweckmäßigste Material, um auf die obige Weise unmittelbar daraus wasserfreie Blausäure zu bereiten. Auf 10 Theile Salz nimmt man 7 Thle. Schwefelsäure und 14 Thle. Wasser. Eine Eingufsröhre im Tubulus der Retorte ist dann unnöthig. Dieses Gemisch kocht über freiem Kohlenfeuer ganz gleichförmig, ohne Stossen und ohne daß dem Blausäuregas viel Wasser folgt.

Den Rückstand in der Retorte kann man, nachdem man ihn durch Decantiren einige Mal mit Wasser gewaschen hat, durch Kochen mit roher Salpetersäure in Berlinerblau verwandeln und dadurch zur Bereitung von Cyanquecksilber anwendbar machen.

W.

Ueber das Cyan-Titanchlorid.

In der Abhandlung über das Titan *) habe ich erwähnt, daß Titanchlorid und Cyanchlorid eine bestimmte Verbindung mit

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 35.

einander bilden. Ohne das Daseyn derselben würde man die Titanwürfel wahrscheinlich noch lange für das reine Titan gehalten haben, denn diese Verbindung war es, die durch ihre Flüchtigkeit und Krystallisirbarkeit den Cyangehalt darin verrieth. Es war daher auch von einigem Interesse, ihre Zusammensetzung auszumitteln.

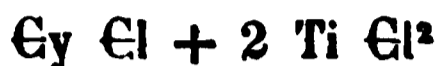
Die Verbindung entsteht augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung, wenn man gasförmiges Chlorcyan zu Titanchlorid leitet *). Nach kurzer Zeit ist letzteres in eine voluminöse, gelbe, krystallinische Masse verwandelt, die man zuletzt durch Schütteln und gelinde Erwärmung vollständig mit Cyanchlorid zu sättigen sucht.

Das Cyan-Titanchlorid ist citrongelb und sehr flüchtig. Noch weit unter 100° fängt es an sich zu verflüchtigen und sich in klaren, citrongelben Krystallen zu sublimiren. Ihre Form scheint ein Rhombenoctaëder zu seyn. An feuchter Luft raucht es sehr stark und wird sehr bald milchweifs, indem es den reizenden Geruch des Cyanchlorids ausstößt. Von Wasser wird es unter heftiger Erhitzung und unter Entwicklung von Chlorcyangas vollkommen klar aufgelöst. In erwärmtem Titanchlorid ist es

*) Das Chlorcyan bereitet man am einfachsten auf die Weise, dafs man eine gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid, zu der man noch einen Ueberschufs von fein geriebenem Cyanid geschüttet hat, mit Chlorgas sättigt und den übrigen Raum des nur zum Theil mit der Lösung gefüllten Gefäßes sich mit Chlorgas füllen läfst. Das Gefäß wird hierauf, verschlossen, so lange im Dunkeln stehen gelassen, bis nach öfterem Umschütteln alles Chlor gebunden oder alles Quecksilbercyanid aufgelöst ist. Um noch freies Chlor wegzunehmen, schüttelt man die Lösung mit etwas Quecksilber. Hierauf gießt man sie in einen Kolben, verbindet diesen mit einem Chlorcalciumrohr, das mit einer Ableitungsröhre versehen ist, und erhitzt die Flüssigkeit, bis sie durch Entweichung des Chlorcyangases in gelindes Sieden gekommen ist. Will man das Chlorcyan für sich condensirt, flüssig oder krystallisirt, haben, so braucht man es nur in ein mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgebenes Rohr zu leiten.

unverändert löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus. Es absorbiert unter starker Erhitzung Ammoniakgas und bildet damit eine tief orangerothe Verbindung, die in feuchter Luft ebenfalls weifs und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure zersetzt wird.

Das Cyan-Titanchlorid ist nach der Formel :



zusammengesetzt, wonach es in 100 Theilen enthalten mufs :

Cyanchlorid 24,44

Titanchlorid 75,56.

Zur Analyse wurden 3,008 Grm. angewendet, auf die Weise abgewogen, dafs in einem gewogenen Kugelapparat eine unbestimmte Menge dünn ausgebreiteten Titanchlorids mit Cyanchlorid vollständig gesättigt und das Product gewogen wurde, nachdem durch getrocknete Luft alles überschüssige Cyanchlorid aus dem Apparat ausgetrieben worden war. Die Verbindung wurde dann vorsichtig in Wasser gelöst und die Titansäure im Sieden durch kaustisches Ammoniak gefällt.

Es wurden 0,964 Grm. geglühter Titansäure erhalten, entsprechend 2,283 Grm. oder 75,89 pC. Titanchlorid.

Mit Zinnchlorid konnte ich keine ähnliche Verbindung hervorbringen. W.

Ueber einige Reagentien auf Chinin; von Professor Dr. Vogel jun.

Ein sehr charakteristisches Reagens auf schwefelsaures Chinin ist schon von Brandes angegeben worden. Es besteht darin, dafs man eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin mit Chlorwasser versetzt und dann kaustisches Ammoniak hinzufügt, wo-

durch eine smaragdgrüne Färbung der Flüssigkeit erfolgt. Von diesem Versuche ausgehend, ist es mir gelungen, durch Anwendung einiger anderer Reagentien sehr auffallende Farbenveränderungen in der schwefelsauren Chininauflösung hervorzubringen.

Bringt man zu einer mit Chlorwasser versetzten Auflösung von schwefelsaurem Chinin statt des Ammoniaks einen Ueberschuss von concentrirter Kaliumeisencyanürlösung, so entsteht sogleich eine dunkelrothe Färbung, welche einige Stunden anhält, dann aber besonders durch Einwirkung des Lichts in's Grüne übergeht. Diese Reaction eignet sich als sehr charakteristisch für Chinin namentlich zu Vorlesungsversuchen. Wird statt des Ammoniaks kaustisches Kali angewendet, so färbt sich die Lösung schwefelgelb. Statt des Chlorwassers kann auch vorthellhaft eine mit Salzsäure versetzte Chlorkalklösung genommen werden, in welchem Falle sich auf Zusatz von Ammoniak ein grünes Pulver niederschlägt. Da die angegebenen Reactionen mit dem Cinchonin nicht stattfinden, so können sie als Unterscheidungsmerkmale beider Alkaloide betrachtet werden. Da nach den neuesten Berichten französischer Chemiker die künstliche Darstellung der Pflanzenalkaloide direct aus den Elementen in Aussicht gestellt wird, so wäre es sehr zu wünschen, daß auf diese Substanzen charakteristische, besonders Reactionen mit Farbenveränderung aufgefunden würden, welche zur Beurtheilung der künstlichen Producte wesentliche Anhaltspuncte bilden könnten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak;

von C. Gerhardt und A. Laurent *).

Es ist bekannt, daß der Platinsalmiak, wenn man ihn mit concentrirtem Ammoniak digerirt, sich allmählig vollständig auflöst, ohne die Flüssigkeit zu färben. Mit diesem Product haben wir einige Versuche angestellt. Alkohol schlägt daraus reichliche, weisse Flocken nieder, welche beim Trocknen in eine harzartige, blafsgelbe Masse sich verwandeln, die in Wasser sich leicht löst. Die alkoholische Flüssigkeit enthält viel Salmiak und man muß selbst das getrocknete Harz nochmals in kochendem Alkohol lösen, weil es immer viel Salmiak enthält.

Dieses Harz wurde, bei 160° getrocknet, der Analyse unterworfen:

I. 0,885 Grm. gaben beim Glühen 0,493 Platin.

0,300 Grm. mit Kali geschmolzen, mit Salpetersäure angesäuert und durch Silberlösung gefällt, gaben 0,269 Chlorsilber.

0,300 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,085 Wasser.

0,400 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 52 CC.

Stickstoff bei 15° und 760 MM.

II. 0,449 Grm. von anderer Bereitung hinterliessen 0,258 Platin,

III. 0,500 Grm. einer dritten Darstellung hinterliessen 0,286 Platin.

0,395 Grm. derselben Darstellung gaben 0,322 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

*) Compt. rend. des trav. de Chim. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 113.

| | I. | II. | III. |
|-------------|------|------|------|
| Platin | 57,9 | 57,4 | 58,2 |
| Chlor | 22,4 | „ | 20,4 |
| Wasserstoff | 3,1 | „ | „ |
| Stickstoff | 15,0 | „ | „ |

Diese Zahlen nähern sich sehr dem Verhältniß: $\text{Pt Cl N}_2 \text{H}_5$, nach welchem dieses Harz einfach aus dem Platinchloridammonium und Ammoniak, unter Austritt von 2 Cl H , entstände:



Es ist in der That:

| | | |
|----------------|-------------|--------------|
| Pt | 99 | 58,8 |
| Cl | 35,5 | 21,4 |
| N ₂ | 28 | 16,0 |
| H ₅ | 5 | 2,9 |
| | <hr/> 167,5 | <hr/> 100,0. |

Die analysirte Substanz war nicht absolut rein, denn sie gab beim Erhitzen auf $160\text{--}210^\circ$ Spuren von Wasser und von Ammoniak aus, und bei höherem Erhitzen entwickelte sie Salzsäure und wurde unlöslich. Die Unmöglichkeit, diesen Körper in regelmässiger Form zu erhalten, erlaubte nicht das genauere Studium dieses Gegenstandes. Wir haben jedoch nachgewiesen, daß dieser Körper mit oxalsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Ammoniak weisse Niederschläge giebt, welche indessen nicht in krystallisirter Form erhalten werden konnten und bei der Analyse wechselnde Resultate gaben. Der durch kohlensaures Ammoniak bewirkte Niederschlag entwickelt, mit Säuren zusammengebracht, Kohlensäure. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Lösung des Harzes einen Niederschlag, der ein Gemenge von Chlorsilber und einem anderen in Wasser unlöslichen Platinsalz zu seyn scheint.

Welches nun aber auch die Zusammensetzung dieser Niederschläge seyn mag, mit deren Analyse wir viel Zeit und Substanz verloren haben, so scheint es uns klar, daß das Harz

das Chlorür einer, den von Gros und Reiset entdeckten ähnlichen, Platinbase ist.

Berichtigung eines Irrthums; von A. Schlieper.

In meiner Abhandlung (diese Annalen Bd. 67, S. 229) steht bei den analytischen Resultaten in Betreff des sauren lanthanursauren Kali's Folgendes :

„3) 0,2607 Grm. des *lufttrocknen* Salzes gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,815 Grm. Platinsalmiak = 0,05119 Grm. Stickstoff.“

Wird nun von 0,816 Grm. Platinsalmiak, nach dem Rose'schen Handbuche das Ammoniak und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoffgehalt berechnet, so erhält man 0,05169 Grm. Stickstoff statt 0,05119 Grm., wie irrthümlich angeführt worden ist; also nur ein Schreibfehler in der vierten Decimalstelle, welcher jedoch auf das ganze Resultat einen Unterschied von mehr als 2 pC. Stickstoff ausmachte. Dieser Fehler ist dem Scharfblicke L. Gmelin's nicht entgangen, und die Auffindung desselben gab ihm Veranlassung alle aufgestellten Formeln zu verwerfen.

Aber in demselben Satze ist ein zweiter, leicht nachzuweisender Schreibfehler, der, von L. Gmelin übersehen, merkwürdigerweise den begangenen Rechnungsfehler vollkommen compensirt und alle von mir aufgestellten Formeln wieder als die allein richtigen erkennen läßt.

Diese vollständige Compensation der beiden Schreibfehler in Bezug auf das Hauptresultat, den procentischen Stickstoffgehalt, ist die Ursache, daß ich dieselben selbst übersehen habe.

Nämlich statt „0,2607 Grm. des lufttrocknen Salzes“ muß es heißen : 0,2607 Grm. des *getrockneten* (bei 100°) Salzes, oder auch 0,2934 Grm. des lufttrocknen Salzes, wie sich aus Folgendem ergibt : Die Quantität des mir zu Gebote stehenden reinen Materials war so gering, daß ich genöthigt war, dieselbe Quantität Substanz, die mir zur Bestimmung des Krystallwassers gedient hatte, nachher zur Stickstoffbestimmung zu verwenden; der Beweis hiervon liegt in den Zahlen der Krystallwasserbestimmung desselben Salzes, siehe S. 230 a. d. O., wo es heißt :

„0,2934 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0327 Wasser, welche Menge Wasser genau vier Aequivalenten entspricht.“

Subtrahirt man das gefundene Wasser 0,0327 Grm. von der Quantität des angewandten lufttrocknen Salzes 0,2934, so erhält man 0,2607 Grm. des trocknen Salzes; genau dieselbe Menge, die mir zur Stickstoffbestimmung gedient hatte.

Der berechnete Stickstoffgehalt meiner Formel ist 17,27 pC., der nach den gefundenen Resultaten *richtig* berechnete Stickstoffgehalt ist 17,61 pC., der bei der frühern Aufstellung irrtümlich angegebene ist 17,47 pC.; berechnete und gefundene Stickstoffmengen stimmen demnach hinkänglich genau, um die Beibehaltung der von mir angegebenen Formeln zu rechtfertigen.

Ueber eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanwasserstoff;

von *F. Wöhler*.

Gleichwie das Titanchlorid die Fähigkeit hat, sich mit Cyanchlorid zu verbinden *), so vereinigt es sich auch mit wasser-

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 219.

freier Cyanwasserstoffsäure. Gießt man letztere zu dem Chlorid, so geht die Vereinigung augenblicklich unter Erhitzung und Aufkochen vor sich und beide Flüssigkeiten verwandeln sich in eine pulverförmige, gelbe Masse. Wegen der Heftigkeit der Einwirkung ist es gut, sie zuvor wenigstens bis zu 0° abzukühlen oder die Blausäure gasförmig zu dem in einer tubulirten Retorte befindlichen Chlorid zu leiten. Nach beendigter Sättigung destillirt man die überschüssige Blausäure bei gelinder Wärme ab und sublimirt dann die Verbindung zur Reinigung von etwa beigemengter Titansäure durch vorsichtiges Erhitzen in den Retortenhals.

Diese Verbindung ist sehr flüchtig und fängt schon unter 100° an sich zu sublimiren. Sie condensirt sich dabei zu klaren, glänzenden, citrongelben Krystallen, sehr ähnlich denen des Cyanchlorid - Titanchlorids, selbst in der Form, denn sie sind Rhombenoctaëder, theils einfach, theils mit Combinationen. Obgleich die Verbindung vor der Verflüchtigung nicht schmilzt, so vereinigen sich doch die Krystalle bei rascher Sublimation gewöhnlich zu einer zusammenhängenden, beim Erkalten vom Glase abspringenden Masse. An der Luft raucht sie schwach, riecht stark nach Blausäure, wird rasch weiß und zerfließt bald zu einer klaren, dicken Auflösung. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung und, bei wenig Wasser, unter Entwicklung von gasförmiger Blausäure, klar aufgelöst. Dampfförmig durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, wird sie zersetzt und überkleidet das Glas mit kupferfarbenem Stickstofftitan, dunkler wie gewöhnlich durch zugleich abgeschiedene Kohle. Durch Sublimation in Chlorgas wird sie nicht verändert, es wird dadurch der Wasserstoff nicht ausgeschieden.

Diese Verbindung besteht, wie die Analyse zeigte, aus 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 1 Aeq. Titanchlorid = $\text{Cy H} + \text{Ti Cl}_2$, während die Cyanchloridverbindung 2 Aeq. Titanchlorid enthält. Nach dieser Formel muß sie in 100 Theilen enthalten :

| | |
|-----------------|--------|
| Cyanwasserstoff | 22,14 |
| Titanchlorid | 77,86. |

3,962 Grm. der Verbindung, in dem Retortenhals, in dem sie sich sublimirt hatte, nach Abschmelzung desselben gewogen und in Wasser gelöst, gaben durch Fällung mit Ammoniak bei Siedhitze 1,316 Grm. gegläute Titansäure, entsprechend 3,117 Grm. oder 78,67 pC. Titanchlorid. — Eine Verbindung mit 2 Aeq. Titanchlorid würde 87,55 pC. enthalten.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Mellonkaliums; von Dr. W. Henneberg.

I. *Darstellung des Mellonkaliums.* Die Bereitung dieses Körpers bietet so manche Eigenthümlichkeiten, daß man mit immer neuem Interesse den verschiedenen Operationen folgt und stets auf ihren Erfolg gespannt ist. Nichts ist leichter, als sich eine kleine zur Analyse genügende Quantität Mellonkalium zu verschaffen, wie Liebig in seiner letzten Notiz (diese Annalen LXI, S. 262) versichert und ich nur bestätigen kann; sobald es sich indeß um das Studium der Zersetzungsprocesse handelt, werden größere Mengen erfordert, deren Darstellung ohne vollkommen sichere Methode schon im Voraus ermüdet. Man weiß, daß gerade in dieser Beziehung über das Mellonkalium von mehreren Seiten Klage erhoben ist, und ich halte es deshalb nicht für überflüssig, meine Erfahrungen mitzutheilen.

Unter den drei von Liebig *) angegebenen Darstellungsweisen habe ich nur zwei zur Anwendung gebracht, die eine, welche rohes Mellon, die andere, welche das Blutlaugensalz direct zur Gewinnung von Mellonkalium benutzt.

*) Ueber Mellon und Mellonverbindungen. Diese Annal. Bd. L, S. 337

Für die Methode, nach welcher das Mellonkalium durch Schmelzung von rohem Mellon (dem Rückstande von der Calcination des sogenannten Schwefelcyans) mit Schwefelcyankalium bereitet wird, ist die äußerste Sorgfalt bei der Darstellung des rohen Mellons eine Bedingung des guten Erfolgs.

Man wähle als Ausgangspunkt ein mindestens durch einmalige Krystallisation aus Weingeist gereinigtes Schwefelcyankalium. Zur Bereitung desselben schmilzt man (beiläufig gesagt) am zweckmäßigsten zuerst eine Schwefelleber aus den 17 Theilen kohlsaurem Kali und 32 Theilen Schwefel der Liebig'schen Vorschrift und trägt in diese die 46 Theile geröstetes Blutlaugensalz ein, bis die Masse ruhig fließt und jede Reaction auf Blutlaugensalz verschwunden ist. Der eiserne Topf, welcher als Schmelztiegel dient, wird gut verschlossen gehalten und nur einer ganz schwachen Glühhitze ausgesetzt; zuletzt kann das Feuer eine Zeit lang verstärkt werden, um das unterschweflige Kali der Schwefelleber in schwefelsaures Salz überzuführen. Enthielte dieser Fluss neben Schwefelcyankalium nur schwefelsaures Kali als in Wasser löslichen Körper, so würde man seinen wässerigen Auszug direct zur Darstellung von Schwefelcyan anwenden können: er reagirt aber zuweilen stark alkalisch und entwickelt beim Kochen Ammoniak, wenn das Blutlaugensalz nicht stark genug ausgetrocknet war, oder die Temperatur bei schlechtem Verschluss zu hoch gesteigert wurde. Der erste Auszug der geschmolzenen Masse wird durch mehrmaliges Kochen mit Wasser bereitet und von dem Schwefeleisen decantirt. Falls eine Neutralisation erforderlich, setze man verdünnte Schwefelsäure zu und dampfe dann zur Krystallisation ein. Die Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt, die weingeistigen Mutterlaugen zu späteren Operationen aufbewahrt.

Nun wird mittelst einer unten trichterförmig erweiterten oder mit einem Trichter verbundenen Glasröhre in die warme

wässrige, mäsig concentrirte Lösung des Schwefelcyankaliums Chlor geleitet.

Durch wiederholtes Reinigen des Trichters und gehörige Regulirung des Gasstromes suche man dabei vorzugsweise zu verhindern, daß sich gröfsere zusammenhängende Stücke von Chlorkalium mit Schwefelcyan durchzogen bilden; denn das Auswaschen des Schwefelcyans geht am leichtesten von Statten, wenn es als ein gleichmäfsiger Schlamm gewonnen wird. Vermehrt sich die Menge des Schwefelcyans nicht mehr augenscheinlich, so unterbricht man den Gasstrom, filtrirt von der Mutterlauge und läfst in diese noch einmal Chlor einströmen. Das Schwefelcyan wird jetzt zerrieben, um das eingeschlossene Chlorkalium der Auflösung zugänglicher zu machen, welche durch wiederholtes Kochen mit Wasser erreicht wird. Die Waschwasser geben nach dem Erkalten einen Absatz von hellerer Farbe (Ueberschwefelblausäure?), der ebenfalls gesammelt und wie Schwefelcyan verwandt werden kann.

Bei der Calcination des sorgfältig ausgewaschenen und dann vollkommen getrockneten Schwefelcyans halte man die Temperatur anfangs nicht höher, als zur Austreibung des Schwefels erforderlich ist. Die Operation in offenen Gefäfsen vorzunehmen (in einer Porcellanschale) und den Schwefel verbrennen zu lassen, scheint mir gegen die Destillation in einer Retorte, wobei man zwar als Nebenproduct Schwefelkohlenstoff gewinnt, deshalb zweckmäfsig, weil der überdestillirende Schwefel leicht in das Mellon zurückfliefst und dasselbe zusammenballt. Der Process wird in einem Porcellantiegel mit aufgelegtem Deckel vollendet, doch ist eine übermäfsige Glühhitze auch hier zu vermeiden, damit nicht am Boden des Tiegels zusammengesinterte Klumpen entstehen.

Die Farbe des rohen Mellons sey ein helles Gelb mit wenig Grau: aus einem grauen oder rothbraunen Producte sind schlechte

Präparate zu erwarten. Dasselbe wird gerieben und vor dem Gebrauche stark erhitzt.

Drei bis fünf Theile reinstes Schwefelcyankalium werden in einer Retorte so lange im Flusse erhalten, bis jede Spur von Feuchtigkeit ausgetrieben ist. Dann trägt man in dies flüssige Salz nach und nach einen Theil Mellon ein; würde mehr davon genommen, wie es der Rechnung nach seyn müßte, so bliebe die Masse allzu steif und strengflüssig und ein starkes in die Höhe Schäumen wäre nicht zu verhindern. Die anfangs mäßige Hitze wird gesteigert, wenn die erste stürmische Entwicklung von schwefelhaltigen Dämpfen und Gasen aufgehört hat und der Inhalt der Retorte eine homogene Masse bildet. Man schmilzt nun bei höherer Temperatur und möglichst vermiedenem Luftzutritt, und unterbricht die Operation erst zu einer Zeit, wo an den Stellen der Retorte, über welche man die geschmolzene Masse in dünnen Streifen fließen liefs, beim Erkalten feine Kristallnadelchen anschiefsen. Ein Maafs für die Temperatur giebt die beginnende Entwicklung von Cyan; sobald dieses Gas erscheint, deutet es eine Zersetzung von Mellon durch Ueberschreiten des Temperaturmaximums an. Es ist eine schwierige Aufgabe, die Hitze eines Kohlenfeuers gehörig zu reguliren; ich habe deshalb zuletzt nur die Spirituslampe und kleinere Retorten zu 15—20 Grm. Schwefelcyankalium benutzt.

Einige Male schwamm nach der Anwendung eines grauen, wie ich vermuthe, nicht gehörig ausgewaschenen Mellons in dem Flusse eine feste Substanz umher, und dann war immer auf eine sehr geringe Ausbeute zu rechnen. Dieser Körper widersteht einer Auflösung durch stärkere Hitze, welche zugleich das etwa vorhandene Mellonkalium noch vollends zerstört, und bleibt beim Behandeln mit Wasser als ein grauer Schlamm auf dem Filter. Das rothbraune (noch schwefelhaltige?) Mellon kann gute Ausbeute geben, aber immer ist das damit präparirte Mellonkalium sehr stark gefärbt.

Nachdem man den Retortenhals von den braunen Destillationsproducten möglichst gereinigt hat, wird die Masse mit heissem Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure im Wasserbade concentrirt. Hierbei scheidet sich zuweilen ein schleimiger Körper aus, der später nicht mehr in Wasser löslich ist. Zur weiteren Entfärbung der dabei gewonnenen feinen Krystallnadeln von Mellonkalium ist Kochen der stark verdünnten Lösung mit Essigsäure und gereinigter Blutkohle am zweckmässigsten; die Essigsäure wird jedesmal in der filtrirten Lösung durch einige Tropfen Kalilauge neutralisirt.

Um die Anwendung von Weingeist, welcher die Entfärbung sehr erschwert, zu umgehen, müssen die Laugen behufs der Krystallisation hinreichend concentrirt werden. Erst beim letzten Male setzt man Weingeist zu und wäscht die erhaltene Krystallmasse zur Entfernung von essigsaurem Kali und Schwefelcyankalium vollständig mit Weingeist aus. Es sind vielfältig andere Reinigungsmittel versucht, so z. B. Zusatz von Kalilauge, Barytwasser, Kalkwasser, Salzsäure, in der Kälte und Wärme, doch ist man zuletzt bei Essigsäure und Kohle stehen geblieben. In allen Fällen, wo Weingeist vermieden wurde, erhielt ich nach 2—3maliger Wiederholung auch aus dem missfarbigsten Präparate ein schwach gelbliches Mellonkalium. Lästig ist bei diesem Verfahren nur die Aufarbeitung der ziemlich reichen Mutterlaugen, welche man in grossen Quantitäten erhält.

Bekanntlich war es L. Gmelin, der die Entstehung von Mellonkalium beim fortgesetzten Schmelzen von Blutlaugensalz und Schwefel zuerst wahrnahm, während späterhin Liebig die Vorgänge bei dieser Darstellungsweise der Mellonverbindung ins Licht stellte. Diese Methode zeichnet sich gegen die vorige dadurch aus, dass sie mit einer einzigen Operation beendet ist und ein bei weitem reineres Präparat liefert.

Wenn beim Zusammenschmelzen von einem Theile geröstetem Blutlaugensalz und einem halben *) Theile Schwefel in gelinder Hitze alles Cyankalium des Blutlaugensalzes in Schwefelcyankalium verwandelt ist, verstärkt man die Hitze und glühet, bis die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff aufhört und die röthliche Cyanflamme aus den kleinen kraterförmigen Oeffnungen der verdickten Masse erscheint. Erhitzt man darüber hinaus zu stark und setzt dann die vorgeschriebene Menge kohlenaures Kali zu, so kann es geschehen, daß man keine Spur von Mellonkalium, sondern statt dessen regenerirtes Blutlaugensalz beim Auslaugen erhält.

Der Zusatz von kohlenaurem Kali ($\frac{1}{10}$ des angewandten Blutlaugensalzes), nachdem die Schwefelkohlenstoffentwicklung aufgehört hat, wirkt, nach Liebig, nur zur Erhöhung der Ausbeute. Es ist mir bei Anwendung desselben kein Beispiel vorgekommen, wo sich dies schlagend bestätigt hätte. Nimmt man in der Schmelzung Eisenmellanür oder Mellon, Schwefel-eisen und Schwefelcyankalium an, so hört die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff offenbar nicht eher auf, bis das Mellon aus dem Schwefelcyankalium die entsprechende Menge Kalium aufgenommen hat und das dadurch frei gewordene Schwefelcyan wieder in Mellon zerfallen ist :



Nach diesem Zeitpunkte kann das kohlenaure Kali für die Gewinnung von Mellonkalium nicht mehr vortheilhaft seyn. Vor

*) Der Rechnung nach kommen auf 1 Aeq. Blutlaugensalz (184) 6 Aeq. Schwefel (96), also etwas über die Hälfte. Beruht die Bildung des Mellons allein auf der späteren Zersetzung von Schwefelcyaneisen, Fe Cy S_2 , so muß mindestens die theoretische Gewichtsmenge von Schwefel angewandt und, weil das Cyankalium des Blutlaugensalzes den Schwefel zuerst an sich nimmt, auf das Verdampfen desselben Rücksicht genommen werden. Darnach wären 10 Theile Blutlaugensalz und $5\frac{1}{2}$ –6 Theile Schwefel am passendsten.

demselben könnte dasselbe zwar (durch Vermittelung des Schwefeleisens?) zur Bildung von Mellonkalium aus dem Eisenmellanür direct beitragen, dann ginge aber die Einwirkung von Mellon auf Schwefelcyankalium verloren. In beiden Fällen ist daher eine Vermehrung des Mellonkaliums durch den Zusatz von kohlensaurem Kali aus einem *chemischen* Processe nicht erklärlich; man sollte im Gegentheil dem Sauerstoff des Kali's eine schädliche Wirkung auf das Mellon zuschreiben. Die Beobachtung Liebig's kann nur darin begründet seyn, daß die steif gewordene Mischung durch Potasche wieder in Fluß geräth und somit die Ausschließung des Eisenmellanürs erleichtert wird. Ich möchte, um dasselbe zu erreichen, einen Zusatz von Schwefelcyankalium vorschlagen, eines Körpers, der mit der größten Leichtigkeit schmilzt, keinen Sauerstoff enthält und vollständig wieder gewonnen wird.

Das schwefelblausaure Kali, welches man bei dieser Darstellungsmethode nebenbei erhält, wird auf rohes Mellon verarbeitet.

Wenn viele wichtige Fragen, welche in dem Folgenden gestellt werden, nicht genügend beantwortet sind, so möge man als Entschuldigung gelten lassen, daß es mir bis jetzt unerreichbar blieb, Mellonkalium in vollkommen ausreichender Quantität herbeizuschaffen. Die Production stand niemals in einem aus der Berechnung erwarteten Verhältniß zu dem verbrauchten Blutlaugensalz; sieht man das Volumen an, so denkt man zwar im Besitze eines großen Schatzes zu seyn, beim Wägen schwindet jedoch die Masse auf wenige Grammen. Für fernere Versuche kann man der Methode aus rohem Mellon das Prognostikon stellen: sie werde vortheilhaft seyn, sobald die Ausbeute an rohem Mellon genügt; dem Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel gebe ich mein volles Vertrauen und glaube, daß diese Methode nach wenigen Verbesserungen das-

selbe für Mellonkalium leisten kann, was die Liebig'sche Vorschrift für Schwefeleiyankalium leistet.

II. *Die Zersetzungsproducte.* Die Zersetzungsproducte, welche hier beschrieben werden sollen, sind bei folgender Behandlung des Mellonkaliums erhalten.

Ein Theil Mellonkalium (3—4 Grm.) wurde in einer Silberschale mit etwa 10 Theilen Kalilauge von 1,2 spec. Gew. und 20 Theilen Wasser zum Kochen gebracht. Um das Spritzen der Masse und das Anhaften am Rande zu verhüten, war ein passender Glasrichter, der zugleich ein langsames Verkochen bewirkte, über die Schale gestülpt. War das Abdampfen so weit fortgeschritten, daß sich ein Brei von der käsigen Beschaffenheit eines rasch erstarrten Mellonkaliums abschied, so setzte man von Neuem Wasser zu und kochte weiter. Dasselbe Verfahren, abwechselnd Abdampfen und Zusatz von Wasser, wurde so oft wiederholt, bis bei gehöriger Concentration dünne Nadeln die Oberfläche überzogen und die ganze Lauge nach dem Erkalten zu einem Brei dieser Krystallnadeln gestand. Es ist durchaus nicht nöthig, sich streng an das angegebene Verhältniß der Materialien zu binden; nachdem man einer einzigen Operation mit Aufmerksamkeit gefolgt, entscheidet man leicht über die Zweckmäßigkeit eines ferneren Zusatzes von Kalilauge oder einer geringeren Verdünnung durch Wasser. Eine starke *Ammoniakentwicklung* begleitet die Zersetzung des Mellonkaliums besonders gegen das Ende der Operation.

Die Krystalle werden auf einem mit Asbest verstopften Trichter gesammelt, einige Male mit Kalilauge und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen. Man löst sie in kochendem Wasser und setzt der filtrirten Flüssigkeit wenig Weingeist zu, zuweilen entsteht danach anfangs ein flockiger Niederschlag in geringer Menge, welchen man durch Filtration am besten durch einen mit heißem Wasser umgebenen Trichter trennt. Beim Erkalten der Lösung erhält man Krystalle in schönen, farblosen, glas-

glänzenden, oft $\frac{1}{4}$ Zoll langen prismatischen Nadeln. War das Mellonkalium noch etwas gelblich gefärbt, so zeigt auch dies Zersetzungsproduct einen gelblichen Schein, der indess leicht durch Behandeln mit etwas Blutkohle entfernt wird.

A. *Cyamelursäure*. Jene Nadeln sind als die Kaliverbindung einer dreibasischen Säure zu betrachten, welche ich vorläufig *Cyamelursäure* nennen will. Das Salz reagirt stark alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter und kratzt im Schlunde; eine Anziehung von Kohlensäure aus der Luft durch die trockene Verbindung konnte nicht bemerkt werden. Es löst sich in 7,4 Theilen Wasser von 18° C. und in 1—2 Theilen kochenden Wassers, nicht in Weingeist. Seine Lösung fällt die Lösungen der Erden und Metalloxyde.

Die Niederschläge in *schwefelsaurer Magnesia* und *Chlorbarium* sind weiß und krystallinisch, der Magnesianiederschlag löst sich in Salmiak.

Die *Kupferverbindung* ist bläulich weiß, körnig krystallinisch und wird unter dem Mikroskop als Prisma mit pyramidalen Zuspitzung erkannt; sie ist in Ammoniak löslich.

Durch *vollkommen neutrales Eisenchlorid*, erhalten durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Filtration vom Niederschlage, wird ein gelber, voluminöser, amorpher Niederschlag erzeugt, ähnlich dem phosphorsauren Eisenoxyd.

Das weiße *Silbersalz* ist käsig und amorph, in verdünnter Salpetersäure nicht eben leicht löslich.

Uebergießt man das Kalisalz oder diese Niederschläge mit starker Salpeter- oder Salzsäure, so wird die Cyamelursäure als ein weißes Pulver abgeschieden.

Die Zusammensetzung des dreibasisch cyamelursauren Kali's ergibt sich aus den nachstehenden Analysen.

1) 0,289 Grm., bei 120° getrocknet, wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure unter Zusatz von absolutem Alkohol

übergossen und anfangs durch eine auf den Deckel des Platintiegels gerichtete Löthrohrflamme vorsichtig erhitzt. Die Zersetzung wurde so ruhig eingeleitet, zuletzt aber über der Lampe mit doppeltem Luftzuge in starker Glühhitze vollendet. 0,224 Grm. KO , SO_3 , welche ich erhielt, entsprechen 41,91 pC. Kali in der trockenen Substanz.

Bei diesem Verfahren verliert man die Substanz, und ohne große Vorsicht, besonders wenn größere Mengen verwandt werden, auch das Resultat. Die übrigen Bestimmungen sind deshalb auf einem weniger genauen Wege durch Zersetzung mittelst Silber- und Barytlösung vorgenommen.

2) 1,148 Grm., bei 120° getrocknet, wurden mit Chlorbarium gefällt, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt und die Lauge mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure in einer Platinschale, zuletzt im Platintiegel, zur Trockne verdampft. 0,895 Grm. geglühtes schwefelsaures Kali entsprechen 42,16 pC. Kali.

3) 0,7385 Grm., mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben, nachdem das überschüssige Silber aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure vorsichtig entfernt und das Filtrat mit Salpetersäure mehrmals zur Trockne verdampft war, 0,667 Grm. geschmolzenen Salpeter = 42,08 pC. Kali.

4) 0,5404 Grm., bei 100° getrocknet, mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegten Kupferspänen verbrannt, gaben 0,4285 Kohlensäure und 0,0128 Wasser.

5) 0,523 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4135 Kohlensäure und 0,0115 Wasser.

6) 0,3034 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nach der Methode von Dumas 78 CC. feuchtes Stickgas bei 26" 11,5" Barometerstand und 11°C .

Bei verschiedenen Verbrennungen mit Natronkalk wurden wenig übereinstimmende Resultate erhalten und immer ein weißes

Sublimat in der Röhre des Salzsäureapparates bemerkt. Zur Controle wählte ich deshalb die qualitative Stickstoffbestimmung aus dem Silbersalz. Dabei wurden in den vier letzten Röhren folgende Verhältnisse von Stickgas zu Kohlensäure beobachtet:

$$\begin{aligned} 87 : 149 &= 1 : 1,71 \\ 109 : 183 &= 1 : 1,67 \\ 51 : 87 &= 1 : 1,70 \\ 30 : 52 &= 1 : 1,72, \end{aligned}$$

im Durchschnitt $277 : 471 = 1 : 1,70$ oder $7,06 : 12$; d. h. auf 12 Aequivalente Kohlenstoff kommen 7 Aeq. Stickstoff.

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | " | " | " | 21,62 | 21,56 | " | " |
| H | " | " | " | 0,26 | 0,24 | " | " |
| N | " | " | " | " | " | 29,55 | 29,41 |
| K O | 41,91 | 42,16 | 42,08 | " | " | " | " |

Im Mittel dieser Zahlen stehen :

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 21,59 |
| Wasserstoff | 0,25 |
| Stickstoff | 29,48 |
| Kali | 42,05 |
| Sauerstoff | 6,63 |

100,00.

Als directes Ergebniss der Analyse lassen sich daraus zwei Formeln ableiten : $3 \text{ KO}, \text{C}_{12}, \text{N}_7, \text{HO}_3$ und $3 \text{ KO}, \text{C}_{12}, \text{N}_7, \text{O}_3$

| | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|--------|-----------------|-------|---------------|
| C_{12} | 72 | 21,41 | oder | C_{12} | 72 | 21,47 |
| N_7 | 98 | 29,14 | | N_7 | 98 | 29,23 |
| H | 1 | 0,29 | | | | |
| O_3 | 24 | 7,14 | | O_3 | 24 | 7,16 |
| 3 KO | 141,3 | 42,02 | | 3 KO | 141,3 | 42,14 |
| | | 336,3 | 100,00 | | | 335,3 100,00. |

Wenn man die aus der ersten Formel berechneten Werthe mit den gefundenen vergleicht, so fällt es in die Augen, daß, den gewöhnlichen Erfahrungen entgegen, bei der Verbrennung zu wenig Wasserstoff erhalten ist. Die geringe Menge desselben außerdem könnte zur Rechtfertigung der Annahme dienen, daß das getrocknete Salz gar keinen Wasserstoff enthielte und deshalb die zweite Formel die richtige sey. Daß wir uns für das Unwahrscheinlichere entscheiden und die erste Formel annehmen, geschieht zunächst aus zwei Gründen. Einmal müßten bei der Analyse mehrerer anderer Salze, vorzugsweise aber der Säure, bedeutende Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffs vorgefallen seyn, und dann spricht für einen Gehalt von Wasserstoff im trockenen Kalisalz sein Verhalten beim Erhitzen.

Stellt man das lufttrockene Salz neben Schwefelsäure, so nimmt es nicht mehr an Gewicht ab. Das Krystallwasser, welches darin eingeschlossen ist, entweicht schon bei 100° vollständig, obgleich das Austrocknen bei höherer Temperatur rascher erfolgt.

0,6079 Grm., neben Schwefelsäure getrocknet, verloren im Wasserbade 0,0845 Grm. = 13,86 pC.

0,4205 Grm. verloren, bei 120° getrocknet, 0,059 Grm. = 14,03 pC.

Dieser Gewichtsverlust entspricht, auf unsere Formel bezogen, 6 Aequivalenten, welche 13,83 pC. erfordern. In höherer Temperatur nimmt das Gewicht nicht mehr ab. In schwacher Glühhitze schmilzt das Salz leicht unter Gasentwicklung, wobei anfangs immer auf kurze Zeit *ammoniakalische* Dämpfe bemerkt werden, während später saure Dämpfe mit Cyangeruch erscheinen. Diese Ammoniakentwicklung aus dem getrockneten Salze kann nur bei einem Wasserstoffgehalt möglich seyn.

Der Rückstand schießt beim Erkalten in Strahlen oder Spiefen an; übergießt man ihn mit Schwefelsäure, so bräust

er stark auf und läßt in dem Gase den Geruch nach Cyansäure deutlich erkennen.

Barytsalz. Zu einer verdünnten, zum Kochen erhitzten Lösung des Kalisalzes wurde Chlorbarium im Ueberschufs gesetzt und die ganze Flüssigkeit nach der Präcipitation noch einmal erwärmt. Auf diese Weise dargestellt, besteht das Barytsalz aus mikroskopischen Nadeln, welche sehr locker über einander liegen und dadurch bei grossem Volumen nur geringes Gewicht zeigen. Es ist im Wasser so schwer löslich, dafs Umkrystallisiren nicht am Platze war und man sich mit dem Auswaschen des Niederschlags begnügte.

Diefs Barytsalz enthält Krystallwasser, welches bei 100° zum grössten Theil entweicht; eine kleine Quantität desselben scheint erst bei höherer Temperatur fortzugehen.

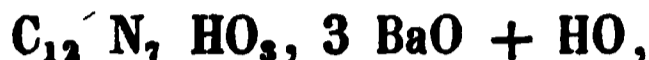
1) 0,6363 Grm., bei 100° getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3925 Kohlensäure und 0,028 Wasser.

2) 0,466 Grm., bei 100° getrocknet, wurden mit Salzsäure in der Wärme zersetzt, von der abgeschiedenen Säure filtrirt und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Man erhielt 0,3755 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4935 Grm., bei 120° vollkommen getrocknet, verloren bis 250° C. erhitzt 0,0085 Grm. Dann wurde die ganze Zersetzung, Ausscheidung der Säure mittelst Salpetersäure, Fällung des Baryts durch Schwefelsäure etc. von Anfang bis zu Ende (wie oben beim Kalisalz 1) im Platintiegel fortgeführt, so dafs die Säure, welche möglicher Weise noch einen kleinen Antheil Baryt zurückhalten konnte, zuletzt ebenfalls völlig zerstört war. Nach wiederholtem Abrauchen von Schwefelsäure über dem mit Salpetersäure angesäuerten Rückstande resultirte an schwefelsaurem Baryt 0,3995 Grm.

| | I. | II. | III. | |
|-----|----------------|----------|-------------|-------------|
| | bei 100° getr. | bei 100° | a) bei 120° | b) bei 250° |
| C | 16,82 | " | " | " |
| H | 0,49 | " | " | " |
| BaO | " | 52,66 | 53,19 | 54,12 |

Diese Zahlen lassen sich nicht anders deuten, als wenn man das bei 100—120° getrocknete Salz :



das bei 250° getrocknete : $C_{12} N_7 HO_3 + 3 BaO$ schreibt.

Der ersten Formel entspricht :

| | | |
|----------|-------|---------|
| C_{12} | 72 | 16,59 |
| N_7 | 98 | 22,59 |
| H_2 | 2 | 0,46 |
| 3 BaO | 229,9 | 52,98 |
| | <hr/> | |
| | 433,9 | 100,00, |

und der zweiten ein Barytgehalt von 54,17 pC. Beim Austrocknen von 100—250° müßten 2,07 pC. entweichen; nach III. beträgt der Gewichtsverlust von 120—250° nahe entsprechend 1,72 pC.

Silberverbindung. Auch diese enthält bei 100° getrocknet, wo sie eine weiße, kaum geschwärzte, leicht zerreibbare Masse bildet, eine gewisse Quantität Wasser, welche sie noch bei 130° zurückhält. Die Analysen beziehen sich, wenn es nicht ausdrücklich bemerkt ist, auf die im Wasserbade getrocknete Substanz.

1) 0,7955 Grm. gaben 0,3815 Kohlensäure und 0,037 Wasser.

2) 0,683 Grm. gaben 0,33 Kohlensäure und 0,0355 Wasser.

3) 0,2695 Grm., im Porcellantiegel verglüht, gaben 0,156 metallisches Silber.

4) 0,5175 Grm. gaben 0,2985 Silber.

5) 0,8865 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,5145 Silber.

Das Verglühen ging sehr leicht von Statten und das zurückbleibende weisse Silber löste sich leicht in Salpetersäure.

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|----|-------|-------|-------|-------|--------|
| C | 13,07 | 13,17 | " | " | " |
| H | 0,51 | 0,57 | " | " | " |
| Ag | " | " | 57,88 | 57,67 | 58,03. |

Die Formel : $C_{12} N_7 H O_8, 3 AgO + 2 HO$ verlangt :

| | | |
|----------|-------|---------|
| C_{12} | 72 | 12,83 |
| N_7 | 98 | 17,47 |
| H_8 | 3 | 0,53 |
| O_8 | 64 | 11,41 |
| 3 Ag | 324 | 57,76 |
| | <hr/> | |
| | 561 | 100,00. |

Cyamelursäure. Die Säure wird, wie schon erwähnt, aus sämmtlichen Salzen durch stärkere Mineralsäuren in Gestalt eines weissen Pulvers abgeschieden. Sie löst sich sehr schwierig in kaltem Wasser, etwa 420 Theilen von 17° C., leichter in heissem. Zur Reinigung derselben wurde die gewöhnlich aus dem Kalisalz durch Salzsäure abgeschiedene Substanz unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure mit einer hinreichenden Menge Wasser zum Kochen gebracht, wenn nöthig filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Man erhält sie nach diesem Verfahren auf dem Boden und am Rande des Gefässes als weisse Krusten, aus welchen die einzelnen Krystalle hervorragen; ihre Form ist nicht nadelförmig und wird bei mässiger Vergrößerung in einen prismatischen und einen pyramidalen Theil unterschieden.

Die trockene Säure färbt stark ab beim Reiben mit dem Finger. Sie röthet Lackmus ziemlich stark und treibt beim Erwärmen Kohlensäure aus. Es war daher leicht, die Salze vom *Natron* und *Ammoniak* darzustellen. Beide zeigen das nadelförmige Ansehen des Kalisalzes und sind in Wasser sehr leicht löslich. Lässt man eine Krystallisation des *Ammoniaksalzes* an der Luft stehen, so zerfallen die Nadeln, wahrscheinlich unter *Ammoniakverlust* und Bildung eines sauren Salzes.

Durch die Verbrennungsanalyse ist die Zusammensetzung der trocknen Säure ermittelt, wie folgt :

1) 0,25 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2935 Kohlensäure und 0,0385 Wasser.

2) 0,2495 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,2935 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

Die Formel : $C_{12} N_7 HO_3 + 3 HO$ verlangt :

| | | | gefunden | |
|----------|-----|---------|----------|-------|
| | | | I. | II. |
| C_{12} | 72 | 32,44 | 32,00 | 32,08 |
| N_7 | 98 | 44,14 | " | " |
| H_4 | 4 | 1,80 | 1,71 | 2,00 |
| O_6 | 48 | 21,62 | " | " |
| <hr/> | | | | |
| | 222 | 100,00. | | |

Die Säure enthält außerdem Krystallwasser, welches bei 100—120° vollständig entweicht.

0,329 Grm., neben Schwefelsäure getrocknet, verloren bis 120° erhitzt 0,0575 Grm. = 17,47 pC.

5 Äquivalente verlangen 16,85 pC.

Die Zersetzung, welche die Säure durch Einwirkung von Reagentien erleidet, habe ich wegen Mangels an Material nicht genauer studiren können.

Kocht man sie mit Salpetersäure, so entsteht ein krystallisiertes Product, welches von derselben Beschaffenheit auch beim Kochen von Ammelid mit Salpetersäure erhalten wurde und ich bin deshalb geneigt es für Cyanursäure zu halten. Einmal schieden sich aus dem Silbersalz durch verdünnte, kochende Salpetersäure nadelförmige Krystalle ab.

Einer mäßigen Glühhitze ausgesetzt, färbt sich die getrocknete Säure gelb; dabei werden Dämpfe von starkem Geruch nach Cyansäure ausgestossen und die Glasröhre, in welcher man die Operation vornimmt, mit einem weissen, in Wasser schwer löslichen Sublimat bedeckt. Das letztere löst sich durch

stärkere Glühhitze in Stücken von der Glasröhre ab und verdampft unter fortwährender Entwicklung von Cyansäure; in der Regel nimmt es vor dem Verdampfen eine schwach gelbliche Färbung an. Die saure Reaction auf Lackmus, so wie die starke Entwicklung von Cyansäure beim Erhitzen geben wohl dem Schlusse eine grofse Wahrscheinlichkeit, dafs das Sublimat zum gröfsten Theil aus Cyanursäure besteht, welche bei gelinder Wärme bekanntlich theils unverändert sublimirt, theils in Cyansäure zerfällt.

Wenn beim Glühen der Cyamelursäure der Cyansäuregeruch nicht mehr wahrnehmbar ist, so stellt der Rückstand in dem Röhrchen ein gelbes Pulver dar von dem Ansehen des Mellons, und auch darin mit ihm übereinstimmend, dafs es bei stärkerem Erhitzen Cyan entwickelt und endlich verschwindet.

Saures Kalisalz. Die interessanteste, aus dem dreibasisch cyamelursauren Kali gewonnene Verbindung ist ein saures Kalisalz, dessen Zusammensetzung und Zersetzung über die Constitution der Säure Aufschlufs zu geben scheinen.

Setzt man zu einer mäfsig concentrirten, am besten etwas erwärmten Lösung des alkalischen Kalisalzes Essigsäure, so scheiden sich dünne Blättchen aus, welche im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben glänzen. Die Krystallisation aus kochender Lösung und beim langsamen Erkalten liefert concentrische Krystalldrusen mit nadelförmigem Typus der einzelnen Krystalle; die Grundform ist aber auch hier ein oblonges, an den längeren Seiten zugespitztes Blättchen.

Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser ist etwas gröfser, als die der Säure; es reagirt sauer, und der Zusammensetzung nach sind zwei Aequivalente Kali des dreibasischen Salzes durch zwei Aequivalente Wasser vertreten.

1) 0,2715 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,2710 Kohlensäure und 0,0297 Wasser.

2) 0,3605 Grm., bei 120° getrocknet, gaben nach der Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,103 Chlorkalium.

3) 0,318 Grm., bei 130° getrocknet, im Platintiegel mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,1055 schwefelsaures Kali.

Der Formel : $2 \frac{HO}{KO} \{ C_{12} N_7 HO_3$ entspricht :

| | | | I. | II. | III. |
|----------|--------------|----------------|-------|-------|-------|
| C_{12} | 72 | 27,68 | 27,22 | „ | „ |
| N_7 | 98 | 37,68 | „ | „ | „ |
| H_3 | 3 | 1,15 | 1,21 | „ | „ |
| O_3 | 40 | 15,38 | „ | „ | „ |
| KO | 47,1 | 18,11 | „ | 18,05 | 17,94 |
| | <u>260,1</u> | <u>100,00.</u> | | | |

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 4 Aequivalente Krystallwasser, 12,16 pC.

1) 0,6955 Grm. verloren bei 120—130° 0,084 Grm. = 12,08 pC.

2) 1,0805 Grm. verloren bei 120° 0,132 Grm. = 12,22 pC.

Bei dem Glühen des trockenen Salzes treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Glühen der Säure. Nur kommt hier der gelbbraune Rückstand zum Flufs. Dieser ist in Wasser löslich, unlöslich in Weingeist. Die wässerige Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, scheidet eine schleimige Masse aus; filtrirt man von diesem Niederschlage, so zeigt das Filtrat alle Reactionen des *Mellonkaliums*. Es wird durch Weingeist niedergeschlagen, ferner durch Salzsäure gelatinös, durch Kali in Krystallen, welche unter dem Mikroskop ganz gleiche Beschaffenheit zeigen, wie der Niederschlag durch Kali in einer Mellonkaliumlösung.

Die bekannten blumenkohlartigen Drusen erhält man aus der wässerigen Lösung besonders deutlich, wenn zu dem gelben pulverförmigen Rückstande der Calcination, nachdem die Entwicklung von Cyansäure aufgehört hat, etwas geschmolzenes

Schwefelcyankalium gesetzt wird. Einige Bestimmungen, welche indess mit kleinen Quantitäten angestellt werden mußten, so daß eine große Genauigkeit nicht zu erwarten stand, ergaben für das ohne Zusatz von Schwefelcyankalium dargestellte, einmal umkrystallisirte Product :

bei 180° getrocknet 33,1 pC. Kali,

ein anderes schwach geglüht 34,4 „ „

bei Zusatz von Schwefelcyankalium erhalten :

stark über der Spiritusflamme erhitzt 36,6 „ „

Aus der Formel des Mellonkaliums, K, C_6, N_4 , berechnet sich 35,8 pC. Kali.

Wir kommen später noch einmal auf dieß Verhalten des sauren Salzes zurück.

Die beschriebenen Verbindungen der Cyamelursäure stelle ich hier zusammen :

Dreibasisches Kalisalz :

lufttrocken 3 KO, $C_{12} N_7 HO_3$ + 6 aq.

bei 100° getrocknet . . . 3 KO, $C_{12} N_7 HO_3$.

Einbasisches Kalisalz :

neben Schwefelsäure getrocknet $2 \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \left\{ C_{12} N_7 HO_3 + 4 aq \right.$

bei 120° getrocknet . . . $2 \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \left\{ C_{12} N_7 HO_3 \right.$

Säure neben Schwefelsäure ge-

trocknet 3 HO, $C_{12} N_7 HO_3$ + 5 aq.

bei 120° getrocknet . . . 3 HO, $C_{12} N_7 HO_3$.

Baryt bei 100° getrocknet . . 3 BaO, $C_{12} N_7 HO_3$ + HO.

bei 250° getrocknet . . . 3 BaO, $C_{12} N_7 HO_3$.

Silbersalz bei 100° getrocknet . 3 AgO, $C_{12} N_7 HO_3$ + 2 HO.

B. Ammelid. Wenn die Mutterlauge, aus welcher sich das cyamelursaure Kali ausgeschieden hat, mit Essigsäure neutralisirt wird, so entsteht ein reichlicher Niederschlag. Dieser

Körper wurde mit kaltem, zuletzt mit heissem Wasser möglichst vollständig ausgewaschen und zur fernerer Reinigung aus der kalischen oder ammoniakalischen Lösung noch einmal durch Essigsäure präcipitirt. Trocken bildet es eine weisse pulverförmige Masse, die ausser in Alkalien auch in concentrirter Salpetersäure löslich ist. Die Verbindung mit Salpetersäure ist krySTALLISIRBAR, wird aber schon durch Wasser zersetzt. Beim Glühen läßt der Körper anfangs ein gelbliches Pulver zurück und verschwindet endlich vollkommen.

Alle diese Eigenschaften deuteten auf *Ammelin* oder *Ammelid*; die Analyse wies ihn als letzteres aus. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden in 5 Röhren folgende Verhältnisse von Stickstoff zu Kohlensäure beobachtet:

| | | | | | | |
|-----|---|-----|---|---|---|------|
| 73 | : | 99 | = | 1 | : | 1,31 |
| 120 | : | 163 | = | 1 | : | 1,36 |
| 137 | : | 184 | = | 1 | : | 1,34 |
| 118 | : | 165 | = | 1 | : | 1,39 |
| 60 | : | 79 | = | 1 | : | 1,31 |
| 508 | : | 690 | = | 1 | : | 1,35 |

oder in Äquivalenten ausgedrückt:

Stickstoff : Kohlenstoff = 3 : 4,05.

Ferner gaben 0,27 Grm., bei 100° getrocknet, 0,282 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

| Ammelid | | berechnet | gefunden |
|-----------------|-----|-----------|----------|
| C ₁₂ | 72 | 28,2 | 28,48 |
| N ₉ | 126 | 49,4 | 49,84 |
| H ₉ | 9 | 3,5 | 3,70 |
| O ₆ | 48 | 18,9 | 17,98 |
| | 255 | 100,00 | 100,00. |

Der Niederschlag, welcher in der salpetersauren Verbindung durch salpetersaures Silberoxyd hervorgebracht wird, enthält, bei 100° getrocknet, 37,4 pC. Silber, entsprechend der Formel:

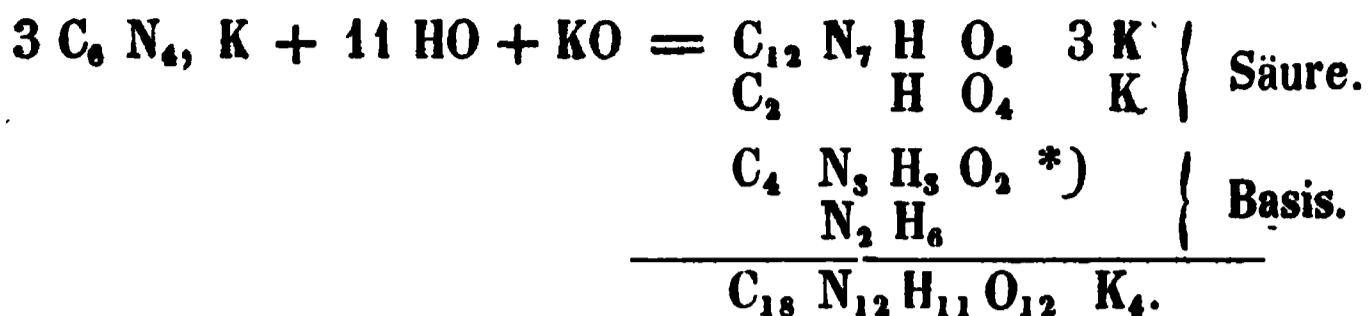


III. *Constitution der Cyamelursäure.* Wie früher angegeben, kann man für die Cyamelursäure zwei Formeln aufstellen, welche beide den analytischen Resultaten entsprechen und nur durch ein Atom Wasserstoff unterschieden sind : $3 \text{ HO}, \text{C}_{12} \text{ N}_7 \text{ O}_3$ und $3 \text{ HO}, \text{C}_{12} \text{ N}_7 \text{ HO}_3$. Eine Entscheidung läßt sich in solchen zweifelhaften Fällen, wenn der fragliche Körper ein Zersetzungsproduct ist, dadurch treffen, daß man den Zusammenhang zwischen den abgeleiteten Körpern und dem ursprünglichen in einer Gleichung auszudrücken versucht, und der Formel den Vorzug giebt, welche sich auf die unbefangenste Weise in diese Gleichung einreicht. Gelingt die Aufstellung einer Zersetzungsgleichung nicht, so wird man doch auf eine gewisse Klasse von Körpern hingewiesen, welche bei der Untersuchung bisher übersehen, jetzt aber mit leichterer Mühe aufzufinden sind. Voraussetzung hierbei ist immer, daß die Zusammensetzung des zersetzten Körpers absolut feststeht, wenigstens in soweit die Verhältnisse seiner Elemente in Frage kommen.

Die neuesten Untersuchungen Liebig's haben zur Evidenz bewiesen, daß das Mellonkalium nach der Formel : $\text{K}, \text{C}_6 \text{ N}_4$ zusammengesetzt ist, und das darin enthaltene Radical : $\text{C}_6 \text{ N}_4$ analog dem Cyan als Salzbilder betrachtet werden muß. Wir haben vorläufig keinen Grund, weshalb wir diese Analogie nicht um einen Schritt weiter gelten lassen und zunächst auf die Zersetzung durch Kalilauge beim Kochen anwenden sollten. Wird Cyankalium mit Aetzkali gekocht, so zerfällt es unter Wasseraufnahme in eine wasserhaltige Säure, Ameisensäure, und einen basischen Körper, Ammoniak :



Suchen wir eine ähnliche Formel für das Mellon, so bietet sich die folgende an :



Außer den drei oben nachgewiesenen Producten, Cyamelursäure, Ammelid und Ammoniak, erscheint in dieser Gleichung die Formel der Ameisensäure, welche bisher nicht als Zersetzungsproduct aufgeführt wurde. Um ihre Anwesenheit zu erforschen, leitete man durch die alkalische Lösung, aus der das cyamelursaure Kali krystallisirt war, einen Strom von Kohlensäure so lange, bis man versichert seyn konnte, daß alles Aetzkali in kohlensaures Salz übergeführt sey. Die ganze Masse wurde darauf unter wiederholtem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak im Wasserbade zur Trockne abgedampft und nach möglichst vollständiger Austrocknung mit Weingeist behandelt, in welchem sich das ameisensaure Kali zum größten Theil wenigstens hätte lösen müssen. Nachdem die weingeistige Flüssigkeit, um allen Alkohol zu entfernen, mehrmals mit Wasser eingetrocknet war, gab sie als Rückstand einen kleinen Theil einer schmierigen Salzmasse, welche noch viel kohlensaures Kali einschloß. Die Quantität war zu geringe, um ein sicheres Resultat durch Darstellung eines Salzes liefern zu können; man beschränkte sich deshalb auf die Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd in der neutralisirten Lösung. Fand nun zwar in der That eine Reduction statt, so bin ich doch weit entfernt, dieß als vollgültigen Beweis für die Anwesenheit der Ameisensäure anzusehen, da es schwierig, ja unmöglich ist zu behaupten, alle organischen Materien, welche dasselbe bewirken könnten, seyen vollständig ausgeschlossen, wenn auch die Kalilauge aus geschmolzenem Kalihydrat darge-

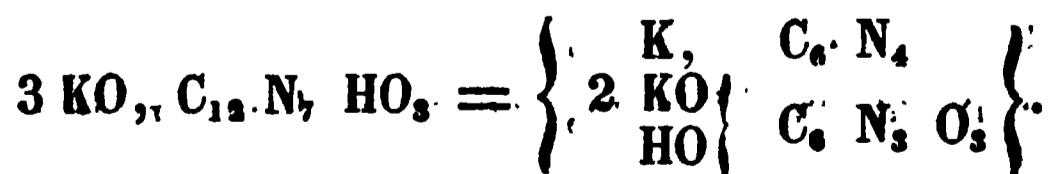
*) $\frac{1}{2}$ Aequivalent Ammelid.

stellt war. Die meisten Mutterlaugen waren zur Abscheidung des Ammelids mit Essigsäure neutralisirt und hier natürlich die Auffindung der Ameisensäure bei der grossen Menge des essigsauren Kali's noch mehr erschwert. Eingetrocknet und mit Weingeist behandelt, gab das essigsaure Salz eine nicht zu beachtende Menge an Rückstand.

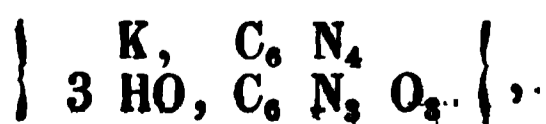
Sollten spätere Untersuchungen, welche auf die Ameisensäure von vorn herein ihr Augenmerk richten, den Beweis für ihre Anwesenheit liefern, so könnte man die Formel: $C_{12}N_7HO_3, 3 KO$ als vollkommen begründet betrachten.

Die Zersetzung des sauren cyamelursauren Kali's ist es indefs vorzugsweise, aus der ich mir eine Vorstellung von der Zusammensetzung und Constitution unserer Säure abgeleitet habe, welche das fragliche Atom Wasserstoff als wesentlich ansieht.

Es wurde oben angeführt, dass man beim gelinden Glühen des einbasischen Salzes einen Rückstand von Mellonkalium erhält. Nach unserer bisherigen Betrachtungsweise der Salze erscheint es räthselhaft, wie aus einem Sauerstoffsalze durch schwache Glühhitze ein Körper K, C_6, N_4 entstehen kann, der sowohl im Radical als in der Basis frei von O ist, also das Metall Kalium enthält. Man wird genöthigt, das Kalium als solches mit einem bestimmten Theile des Säureradicals in Verbindung zu bringen, oder, mit anderen Worten, Mellonkalium in dem cyamelursauren Kali anzunehmen. Demnach erscheint das dreibasische Salz als eine Verbindung von zweibasisch cyanursaurem Kali mit Mellonkalium:



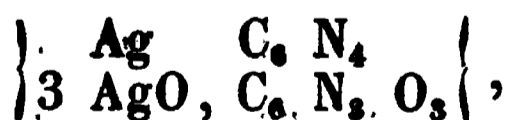
Bei der Behandlung mit Essigsäure erhalte man daraus:



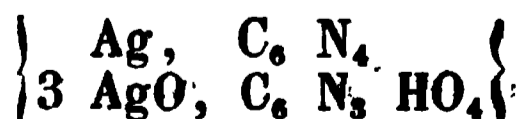
welches beim Erhitzen unter Entweichung von theils unveränderter, theils in Cyanursäure umgesetzter Cyansäure Mellonkalium zurückliefe. Beim Glühen des dreibasischen Salzes würde das Mellon vorzugsweise der Zersetzung unterworfen, weil das Umsetzungsproduct des cyanursauren Kali's als cyansaures Salz der Zersetzung widersteht; das Kalium des Mellonkaliums könnte auf Kosten des Wasserstoffs in dem basischen Wasser für das dritte Atom der Cyansäure in Anspruch genommen und so neben Cyan nur ein kleiner Theil Ammoniak bemerkbar werden, wie es wirklich der Fall:



Sind die cyamelursauren Salze wirklich Doppelsalze von Mellonwasserstoff und Cyanursäure, so muß die Verbindung eine sehr innige seyn. Ich habe genau auf die Formen der Niederschläge unter dem Mikroskop geachtet, aber niemals verschiedene Formen, welche auf zwei verschiedene Körper hindeuteten, wahrnehmen können. Nur bei der Säure möchte ich dies nicht mit derselben Entschiedenheit behaupten. Auffallend muß es dann ferner erscheinen, daß die Essigsäure den ganzen Kaligehalt der Cyanursäure fortnimmt, und die stärkeren Säuren auch dem Mellonkalium die Basis vollständig entziehen, da dies bekanntlich bei den einfachen Salzen nicht geschieht. Auch gelang es nicht, durch eine ähnliche Behandlung, bei welcher das dreibasisch cyanursaure Silberoxyd gewonnen wird, ein basisches Salz der Cyamelursäure:



oder, nach Wöhler's Formel, der Cyanursäure (diese Annalen LXII, S. 241):



darzustellen.

Einer früheren Bemerkung (S. 250) zufolge liegt es nahe, von dem Verhalten des sauren cyamelursauren Kali's aus einen

Blick auf die Constitution der Sauerstoffsalze zu werfen. Von den beiden sich gegenüberstehenden Ansichten hält die am meisten populäre das Hydratwasser in der Säure durch ein Metalloxyd in den Salzen vertreten, die andere den Wasserstoff im Säurehydrat durch ein Metall, nach Analogie der Wasserstoffsäuren. Offenbar dürfte die Zersetzung des einbasischen Kalisalzes, wenn der Beweis geführt werden kann, daß die von uns genommene Betrachtungsweise unrichtig, daß das Mellonkalium nicht als solches in den cyamelursauren Salzen vorkommt, aber doch durch schwaches Glühen *) aus dem sauren Salze erhalten wird, zu Gunsten der zweiten Davy-Liebig'schen Ansicht angesprochen werden.

Gerade in dieser Beziehung erhalte die Formel der Cyamelursäure: $3 \text{HO}, \text{C}_{12} \text{N}_7 \text{O}_3$, die sich nicht auf gleiche Weise in Mellonkalium und zweibasisch cyanursaures Kali zerfallen läßt, eine große Bedeutung, und ich versäume es deshalb nicht, alle Beziehungen, welche dieselbe empfehlen können, anzuführen.

Nach Liebig **) besteht zwischen der Cyanursäure, dem Melamin und den daraus abgeleiteten Körpern folgende Relation:

$\text{Cy}_6 \text{ M}_6 \text{ H}_6$ Melamin

$\text{Cy}_6 \text{ M}_4 \text{ O}_2 \text{ H}_6$ Ammelin

$\text{Cy}_6 \text{ M}_3 \text{ O}_3 \text{ H}_6$ Ammelid

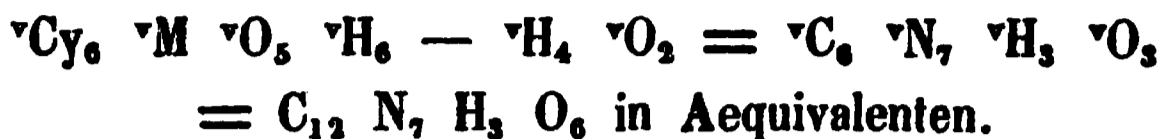
$\text{Cy}_6 \text{ O}_3 \text{ O}_3 \text{ H}_6$ Cyanursäure,

wobei die Zeichen Volumenatome und M eine Verbindung von N H ebenfalls in Volumenatomen nach Otto's Bezeichnung bedeutet. Von den beiden Zwischengliedern $\text{Cy}_6 \text{ M}_2 \text{ O}_4 \text{ H}_6$ und $\text{Cy}_6 \text{ MO}_3 \text{ H}_6$ wurde das erstere späterhin in der Mellanuren-

*) Die Ausgangspunkte der Discussionen Davy's über die Constitutionen der Säuren und Salze waren die chloresäuren und jodsauren Verbindungen aus dem gleichen Grunde. (Geschichte der Chemie von H. Kopp III, 19.)

**) Diese Annalen Bd. XXVI und LVIII, S. 254.

säure, dem Producte einer raschen Destillation des Harnstoffs, von Wöhler und Liebig entdeckt. Die Cyamelursäure, nach Hinzufügung einer gewissen Quantität Wasser, wäre das zweite dieser Zwischenglieder :



Sie steht demnach der Cyanursäure am nächsten und entsteht mit einem andern Körper derselben Reihe, dem Ammelid, bei demselben Zersetzungsprocesse.

In einer Anmerkung *) zu Völckel's Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure macht uns Liebig mit einer Zersetzung des rohen Mellons bekannt, welches durch Glühen von Schwefelcyan erhalten war.

„Ich habe zuletzt gefunden, daß dieses Mellon an kalte Kalilauge eine große Menge Mellonwasserstoffsäure abgibt : löst man dieses rohe Mellon durch anhaltendes Kochen in starker Kalilauge auf, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält ein leicht lösliches Kalisalz in schönen alkalisch reagirenden Krystallen, die, in concentrirter Lösung mit Essigsäure oder schwacher Salpetersäure versetzt, in ein schwer lösliches, schuppig krystallisirendes saures Salz übergangen.“

Die Analysen des Silbersalzes, welche angeführt werden, lieferten für 100 Theile trocknes Salz 58,4—58,8—58,3—58,5 metallisches Silber und 48,83—48,88—49,06 Kohlensäure, so wie 3,7—4,1—4,0 Wasser. Aus den letzteren Zahlen berechnen sich im Mittel nach den jetzigen Aequivalenten ;

13,3 pC. Kohlenstoff
0,44 „ Wasserstoff **).

*) Diese Annalen Bd. XLIII, S. 98.

**) An der citirten Stelle sind für den Wasserstoff wahrscheinlich durch einen Druckfehler 0,15—0,16 pC. angegeben.

Die Zusammensetzung der Säure ist bei verschiedenen Krystallisationen aus erwärmter, verdünnter *Salpetersäure* gefunden:

| | erste Krystallisation | zweite | dritte |
|---|-----------------------|--------|----------|
| C | 32,3 | 32,3 | 30,7 (?) |
| H | 1,57 | 1,86 | 2,00. |

Die Säure krystallisirt *als glänzende Nadeln*.

Bis auf das Ansehen und die dritte Krystallisation der *Säure* stimmen Beschreibung und Zahlenresultate mit unsern Angaben über die Cyamelursäure überein. Ueber den Gehalt an Stickstoff bemerkt Liebig, dass es ihm nicht gelungen sey, übereinstimmende Resultate in der Bestimmung des Stickstoffs zu bekommen, doch ist nach dem qualitativen Verfahren das Verhältniss von $C_8 : N_8$ angenommen. Die Verhältnisse $C_{12} : N_7$ und $C_8 : N_8$ sind so nahe verwandt, dass man $C_{12} : N_7$ gelten lassen wird, sobald eine Kalibestimmung in dem sauren Salze das Verhältniss von 12 Aequivalenten Kohlenstoff auf 1 Aequivalent Kali bewahrheitet.

Um mir darüber Gewissheit zu verschaffen, stellte ich eine Quantität des alkalischen Salzes aus rohem Mellon dar. Die Auflösung in kochender Kalilauge geht unter Ammoniakentwicklung leicht von Statten, man erhält ein gelb gefärbtes Präparat, welches durch Behandeln mit Blutkohle leicht zu entfärben ist.

1,021 Grm. desselben, neben Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 120° 0,1445 Grm. \equiv 14,15 pC. Wasser.

Das saure Salz, welches durch Essigsäure in der oben beim Producte aus Mellonkalium beschriebenen Form abgeschieden wurde, verlor nach dem Austrocknen neben Schwefelsäure bei 120° 12,2 pC. (0,385 Grm. gaben 0,047 Gewichtsverlust). Bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure in der Glühhitze gaben 0,327 Grm. trockene Substanz 0,1065 schwefelsaures Kali, entsprechend 17,61 pC. Kali.

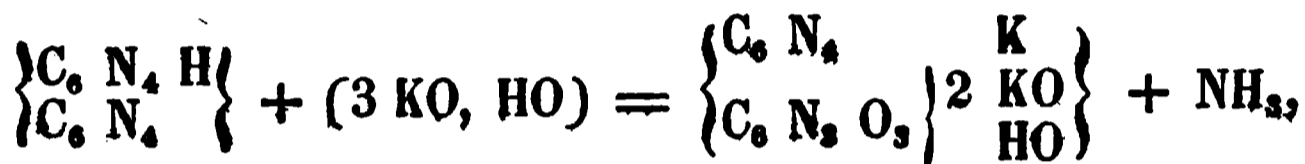
Diese Zahlen sind nicht unterschieden von den oben mitgetheilten und eine Identität in der *Zusammensetzung* kaum

zweifelhaft. Die durch *Salzsäure* abgeschiedene Säure zeigte nach meinen Beobachtungen nicht die Abweichung von der Cyamelursäure aus Mellonkalium, dafs sie als *nadelförmig* im Gegensatz zu körnig beschrieben werden könnte, vielmehr sah ich ganz die nämlichen Formen.

Der Vorgang bei der Bildung dieses Salzes aus dem Mellon $C_6 N_4$ erscheint sehr einfach nach der wasserstofffreien Formel:

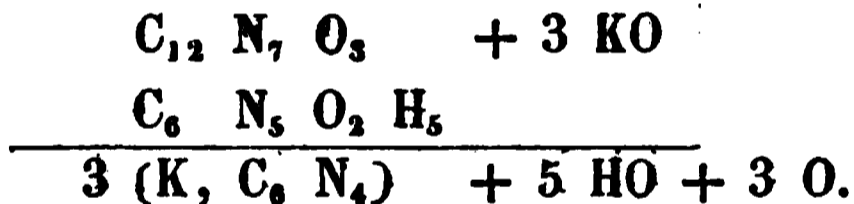


Sollte der Procefs wirklich nur diese beiden Producte liefern, so könnte indess aus dem Gehalt von Mellonwasserstoff auch die folgende Relation abgeleitet werden:



welche unserer ersten Annahme entspricht.

Schliesslich mache ich noch auf eine unvollständige Beziehung der Formel: $C_{12} N_7 O_3, 3 KO$ zu Mellonkalium aufmerksam. Betrachtet man Ammelid und Ammoniak als weitere Zersetzungsproducte von Ammelin, $C_6 N_5 H_5 O_2$, so ist:



Diese Zersetzungsweise ist insofern geprüft, dafs man eine etwa stattfindende Entwicklung von Wasserstoff beachtet, aber nicht bestätigt gefunden hat. Wäre nicht die Darstellungsweise des Mellonkaliums der vollständigste Beweis dagegen, so könnte man versucht seyn, im Mellonkalium noch ein Atom O anzunehmen.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig im Giefsener Laboratorium begonnen und später zu Hause fortgesetzt.

Ueber Kadmium-Zinnamalgam; von Prof. *Varrentrapp*.

(Aus einem Briefe an J. L.)

Pettenkofer's Beschreibung der Bereitung des Kupferamalgams und die spätere Verbesserung in den Annalen (Bd. LXX, S. 348) haben viele Leute interessirt; leider hat der Uebelstand, daß das Kupferamalga^m im Munde schwarz wird, seine Anwendung bei den Zahnärzten sehr beschränkt. Es wird jetzt ein weißbleibendes Amalgam mit ganz ähnlichen Eigenschaften, das Loth zu 3 Thaler verkauft. Es besteht aus 2 Thln. Zinn mit 1 Thl. Kadmium, die man nach dem Zusammenschmelzen raspelt, in einem Ueberschuß von Quecksilber löst, den Ueberschuß durch Leder abpresst und so eine krümlige Masse erhält, die bei einigem Kneten in der Hand weicher wie Butter wird, sich rollen und drücken läßt, ohne zu bröckeln, aber dieß schon nach 10 Minuten wieder thut; nach 24 Stunden kann man mit einem Schwefelholz keinen Eindruck mehr darauf machen, wenn man nicht zuviel Quecksilber darin gelassen hat. Die Masse schließt Glasröhren, die man damit verstopft, luftdicht. Sie wird mehr Anwendung als das Kupferamalga^m finden.

Ausgegeben den 23. Februar 1850.

Fig. 1.

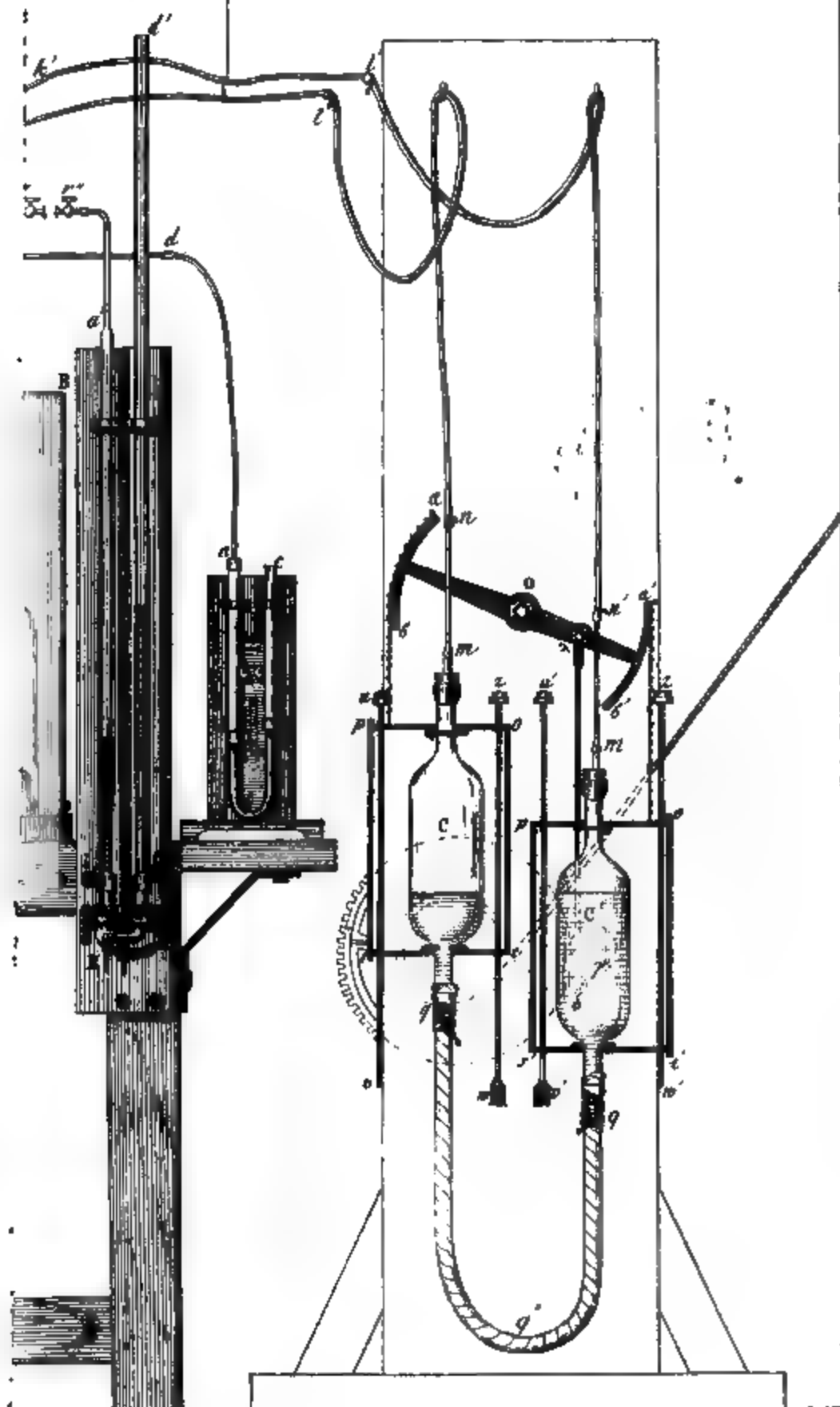


Fig. 5.

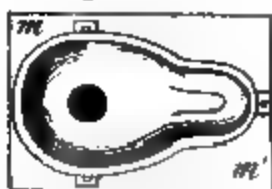


Fig. 6.

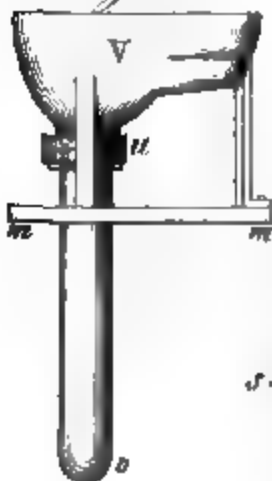


Fig. 4.

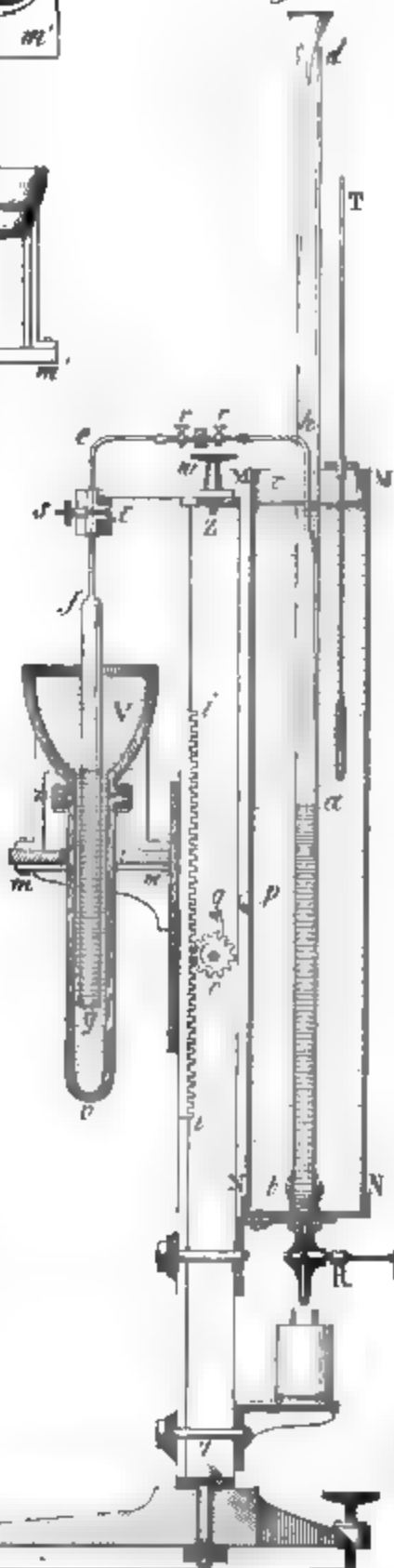


Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 7.



ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIII. Bandes drittes Heft.

Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen; von *V. Regnault* und *J. Reiset*.

(Fortsetzung von Seite 179 des Februarheftes).

Vorversuche. Die Anordnung unseres Apparates, so wie wir sie (S. 104 ff.) beschrieben haben, schien uns zur Entscheidung der Frage sehr geeignet, ob bei der Perspiration der Thiere Stickstoff ausgeathmet oder absorbirt werde. Wenn der Stickstoff unverändert blieb oder durch den Aufenthalt des Thieres nur geringe Aenderung erlitt, so erlaubte ferner der Apparat die verschiedenen Verhältnisse bei der Respiration in normaler Luft genau zu bestimmen. Wäre die Entwicklung oder Aufnahme von Stickstoff dagegen beträchtlich, so müßte der Apparat bedeutend verändert werden. Bevor wir daher unseren Apparat construiren ließen, der einen ziemlich großen Kostenaufwand erforderte, haben wir einige vorläufige Versuche für nöthig gehalten, die nur die Constatirung der Aufnahme oder der Entwicklung von Stickstoff bezweckten.

Wir stellten zuerst Versuche mit kleinen Thieren an, so mit Mäusen, Meerschweinchen und kleinen Vögeln. Diese Thiere waren in einem Käfig eingeschlossen, den man in dem Inneren einer tubulirten Glocke von 15—20 Liter Rauminhalt aufhing;

die untere Oeffnung derselben war auf eine Schliessscheibe gekittet und die obere trug eine metallene Fassung, welche das Innere der Glocke mit der Sauerstoffpipette und einem kleinen Quecksilbermanometer in Verbindung zu bringen erlaubte. Auf dem Boden der Glocke befand sich eine weite Schale mit concentrirter Kalilauge, welche zur Absorption der Kohlensäure bestimmt war.

Bei diesen Versuchen zeigte sich ein eigenthümlicher Umstand. Die Thiere schienen nach Verlauf von 24 Stunden sehr leidend zu seyn und sie erstickten ganz, wenn der Versuch länger dauerte. Wir schlossen zuerst daraus, dass eine bedeutende Entwicklung von Stickstoff stattfände; bei der Analyse des Gases fanden wir indessen, dass es beträchtliche Mengen von Wasserstoff enthielt. Wir erkannten bald, dass die Entwicklung von Wasserstoff durch die Einwirkung der Kalilauge auf das verzinkte Eisenblech der Schale entbunden wurde und nicht von der Respiration herrührte. Die Analyse des Gases zeigte ferner, dass der Stickstoff nur sehr geringe Veränderungen erlitten hatte.

Als unser grosser Apparat mit Ausnahme der zur Bewegung der Kalipipetten bestimmten Maschine construirt war, stellten wir neue Versuche zur definitiven Entscheidung der Frage von der Entwicklung oder Absorption des Stickstoffs an.

Der Apparat wurde genau so wie auf Tafel I vorgerichtet; die Absorption der Kohlensäure geschah indessen, statt mittelst der Pipetten C, C', durch Kali, welches in einem aus Eisendraht geflochtenen Cylinder mit drei concentrischen Hüllen enthalten war und welchen man in der Glocke anbrachte, bevor die Fassung DD' eingekittet wurde. Der zwischen den beiden äusseren Hüllen enthaltene Raum war mit kaligetränkten Bimssteinstücken und mit Kalihydrat in Stücken angefüllt. Die innere Wand verhinderte das Thier die alkalische Lösung zu berühren.

Diese Anordnung war sehr fehlerhaft, weil die bei der Respiration entbundene Kohlensäure zu Anfang des Versuchs schnell absorbiert wurde, während dies gegen Ende weit langsamer geschah, so daß das Thier sich in einer immer mehr verdorbenen Luft befand.

Diese Versuche können demnach nicht als auf die normale Respiration sich beziehend betrachtet werden. Wir haben es indessen für passend gehalten, sie hier anzuführen, weil sie die vorläufige Frage, welche wir uns gestellt hatten, für uns entschieden. Sie bieten ferner einige interessante Eigenthümlichkeiten.

| Vers.-Nummer. | Sauerstoffverbrauch. | Gewicht des Thiers. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | | | Auf 1 Gew.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entwickelter Stickstoff. | Versuchsdauer. Stunden | Temperatur C. |
|---------------|----------------------|---------------------|--|-----------|----------|------------|------------|--|------------------------|---------------|
| | Grammen | Grammen | Kohlens. | Wasserst. | Sumpfgas | Sauerstoff | Stickstoff | | | |
| 1 | 147,13 | 1725 | 3,68 | 1,66 | 0,62 | 11,08 | 82,96 | 0,0125 | 64,5 | 16° |
| 2 | 154 | 1493 | 7,32 | 0,13 | Spur | 11,86 | 80,69 | 0,0084 | 48 | 16° |
| 3 | 154,15 | 1172 | 7,06 | 0,06 | — | 12,00 | 80,88 | 0,0045 | 76 | 14-15° |
| 4 | 123,47 | 3183 | 4,90 | 1,80 | 0,36 | 11,25 | 81,69 | 0,0107 | 49 | 17° |
| 5 | 144,86 | — | 1,22 | 1,26 | — | 15,09 | 82,43 | 0,0131 | 46,25 | 18° |
| 6 | 123,61 | 3746 | 9,35 | 0,12 | — | 9,56 | 80,97 | 0,0084 | 58 | 12-13° |
| 7 | 121,45 | 6213 | 9,79 | 3,01 | Spur | 4,44 | 82,76 | 0,0127 | 13,25 | 14-16° |
| 8 | 121,84 | 1750 | 9,00 | — | 0,20 | 11,30 | 79,50 | 0,0021 | 46 | 0° |
| 9 | 143,43 | 1663,5 | 10,15 | Spur | — | 10,63 | 79,22 | 0,0008 | 70 | 0° |
| 10 | 96,95 | 3742 | 14,72 | — | — | 6,44 | 78,84 | — 0,0008*) | 25 | 0° |
| 11 | 92,97 | 3949 | 10,04 | 0,15 | Spur | 9,76 | 80,05 | 0,0059 | 21 | 0° |
| 12 | 98,21 | 6400 | 12,82 | 0,53 | Spur | 5,16 | 81,49 | 0,0133 | 12,17 | 0° |

Bemerkungen. Versuch 1. Huhn von 5 Jahren; erhält Korn und Wasser in die Gloke mit, welches es fast ganz verzehrt. Nach mehrstündigem Aufenthalt in der Glocke legt es ein Ei, zerbricht es nach einigen Augenblicken und verzehrt es ganz (nebst der Eierschale). V. 2. Entenrich, 2 Jahre alt, sehr scheu; er rührt Futter und Wasser in der Glocke nicht an. V. 3. Drei Tauben; man giebt Körner und Wasser in die Glocke. V. 4. Kaninchen; frisst die Möhren, welche man in die Glocke gebracht hatte. V. 5. Kater; sehr scheu, frisst das Fleisch, das man ihm mitgegeben; nicht. In den Versuchen 1—5 schienen selbst zu Ende die Thiere nicht leidend. V. 6. Kaninchen, männlichen Geschlechts, Futter: Möhren;

*) Geringe Stickstoffabsorption.

während der letzten Stunde des Versuchs scheint das Thier beklemmt. V. 7. Hund, männlichen Geschlechts, 3 Jahre alt; man giebt ihm vorher gekochtes Fleisch und Brod nach Belieben zu fressen; der Hund trinkt mehrmals von dem Wasser, das man in die Glocke gegeben. Nach Verlauf von 10 Stunden fängt er an schwer zu athmen und bemüht sich sehr aus dem Apparate heraus zu kommen; als man ihn herauszog war er fast im Todeskampf. Er wurde schnell wiederhergestellt, als er an die Luft kam und war eine halbe Stunde später so munter wie vorher. Da die Glocke zu Ende des Versuchs nur 4,5 pC. Sauerstoff enthielt, so erklärt sich der dem Ersticken nahe Zustand leicht. V. 8. Huhn, 5 Jahre alt, (das nämliche wie in V. 1); verzehrt das mitgegebene Futter und Wasser zum Theil; gegen Ende des Versuchs scheint das Thier beengt und öffnet den Schnabel, um reichlicher zu athmen. Vergleicht man V. 1 und 8, welche mit demselben Thier angestellt wurden, so sieht man, daß in dem ersten das Huhn stündlich 2,28 Grm. Sauerstoff, in dem zweiten 2,65 Grm. stündlich verzehrt hat. Es ist dies eine Bestätigung der schon von mehreren Beobachtern angegebenen Thatsache, daß die Respiration um so kräftiger wird, je niedriger die Temperatur der Umgebung ist. V. 9. Enten, wird reichlich vorher gefüttert und ohne Futter und Wasser, welches er doch nicht anrühren würde, in die Glocke gebracht. Nur in den letzten Stunden scheint das Thier Unbequemlichkeit zu empfinden, ohne jedoch eine nachtheilige Wirkung zu verspüren. V. 10. Kaninchen, Männchen; frisst die mitgegebenen Möhren fast ganz auf; von der zwanzigsten Stunde an keucht das Thier; zu Ende ist die Respiration sehr schwierig. Es findet bei diesem Versuche eine sehr geringe Absorption von Stickstoff statt. V. 11. Kaninchen, Weibchen; frisst zwei große Möhren, die ihm mitgegeben wurden, auf. Das Thier scheint selbst zuletzt nicht zu leiden. V. 12. Hund, Männchen, 3½ Jahre alt (derselbe wie in V. 7). Er bekommt kein Futter mit, aber vor dem Versuch füttert man ihn reichlich mit Fleisch und Brod. Zwei Stunden vor Beendigung des Versuchs scheint er leidend zu seyn; zu Ende ist er sehr beengt, aber sein Uebelbefinden verschwindet schnell an freier Luft. Vergleicht man das Resultat dieses Versuchs mit dem von V. 7, in welchem die Temperatur der Umgebung 15° betrug, so sieht man, daß in letzterem Falle das Thier in der Stunde 9,16 Grm. Sauerstoff verbrauchte, während in Versuch 12, in welchem der umgebende Cylinder schmelzendes Eis enthielt, nur 8,06 Grm. verzehrt wurden. In dem kälteren Raum war demnach die Respiration weniger kräftig. Man kann indessen daraus Nichts schließen, weil die Respirationsthätigkeit bei demselben Individuum bedeutend schwankt, besonders je nach der Bewegung, welche es sich macht. Wir haben nun bemerkt, daß in dem ersteren Versuch das Thier sich weit mehr bewegte, als in dem späteren.

Die sieben ersten Versuche wurden unter Bedingungen angestellt, welche weit entfernt von den normalen waren, indem

die Kohlensäure sich immer mehr in der Glocke anhäufte und zuletzt der Sauerstoff nur in sehr kleiner Menge vorhanden war. Es rührte dies daher, weil das Kalihydrat anfangs wohl die Kohlensäure leicht aufnahm; später aber, als die Stücke von Kalihydrat und der kalihaltige Bimsstein mit einer Schichte von kohlensaurem Kali umgeben waren, fand die Absorption nur sehr langsam statt. Man kann aber annehmen, daß dieser Uebelstand erst gegen Ende des Versuchs eintrat, denn nur zu dieser Zeit schienen die Thiere beengt. Diese ersten Versuche zeigen jedenfalls, daß eine geringe Stickstoffentwicklung bei der Perspiration stattfindet, daß aber die Menge dieses Gases so klein ist, daß bei wirksamer Absorption der Kohlensäure man annehmen kann, die Respiration finde in einer von der normalen Luft wenig verschiedenen Atmosphäre statt, besonders wenn man Sorge trägt in der Glocke einen Ueberschuß an Druck zu erhalten.

Wir haben in der geschichtlichen Einleitung bemerkt, daß Edwards gefunden habe, die Vögel, welche im Frühjahr und Sommer Stickstoff entwickeln, absorbirten im Gegentheil während des Winters eine beträchtliche Menge davon. Wir wollten diese merkwürdige Thatsache constatiren und haben deshalb während der Monate Januar und Februar 1845 die Versuche 8—12 ausgeführt.

Der Apparat war hierbei derselbe wie früher, aber die Thiere verweilten in einem sehr kalten Raum, indem wir den umgebenden Cylinder mit Stücken von schmelzendem Eis erfüllten und häufig mittelst eines Hebers das durch das Schmelzen des Eises erzeugte Wasser entleerten.

Diese Versuche bestätigen die von Edwards behauptete Thatsache nicht. Das Huhn und die Ente haben im Gegentheil Stickstoff entwickelt, obwohl die Temperatur der Umgebung die des schmelzenden Eises war, ein Umstand, den wir, im Falle die Beobachtung Edwards richtig war, als der Absorption von

Stickstoff günstig betrachteten. Wir müssen übrigens bemerken, daß in den beiden mit Vögeln angestellten Versuchen die Stickstoffentbindung weit geringer war, als diejenige, welche wir an denselben Thieren zu einer anderen Jahreszeit beobachteten und als die Temperatur der Glocke 14—16° betrug.

In dem mit einem Kaninchen angestellten Versuch 10 haben wir eine geringe Absorption von Stickstoff beobachtet; dieselbe ist aber so unbedeutend, daß es schwer ist von ihr Rechen-schaft zu geben.

Wir haben ferner einige vorläufige Versuche über die Respiration der Thiere in einer sauerstoffreicheren Luft als die Atmosphäre angestellt, um zu sehen, ob die Zusammensetzung der Luft einen ansehnlichen Einfluß auf die Entwicklung oder Absorption von Stickstoff ausübte.

Der Apparat wurde wie in den vorhergehenden Versuchen vorgerichtet. Das Thier wurde in die Glocke gebracht und die Schließplatte *ef* an der unteren Oeffnung *ab* (Fig. 2) befestigt, ohne daß jedoch die Bolzen angezogen wurden. Man brachte in die Glocke Sauerstoff durch die Tubulatur *v' r*, mittelst dessen ein Theil der Luft durch den zwischen der Oeffnung *ab* und der Schließplatte enthaltenen Raum entwich. Nachdem in dieser Weise etwa 50—80 Liter Sauerstoff eingetreten waren, zog man die Bolzen an, um die Glocke hermetisch zu verschließen, und fuhr fort Sauerstoff einzulassen, bis das Manometer einen Ueberschuß an Spannung von 3—4 Centimeter anzeigte. Man schloß nun den Hahn *r*, brachte die Röhre *v' r* mit der Flasche *M* in Verbindung, sowie mit einer der Sauerstoffpipetten *A* und wartete den Zeitpunkt ab, in welchem durch die Respiration des Thieres das innere Gas sich mit der Atmosphäre in's Gleichgewicht gesetzt hatte. Man nahm nun mittelst des Manometers *a' b' c' d'* eine Portion Gas; die Analyse desselben gab die Zusammensetzung der eingeathmeten Luft zu Anfang des Ver-

suchs. Hierauf wurde der Hahn r geöffnet und der Versuch wie gewöhnlich fortgesetzt.

Wir haben niemals bemerkt, dass die Thiere in einer an Sauerstoff sehr reichen Atmosphäre das geringste Unbehagen zeigten; ihre Respiration schien auch zu Ende des Versuchs nicht beklemmt. In der That enthielt die Glocke auch bei Beendigung des Versuchs mehr Sauerstoff als die atmosphärische Luft und die große Menge der vorhandenen Kohlensäure schien keine nachtheiligen Wirkungen zu äußern. Die aus dem Apparate gebrachten Thiere fuhren fort sich wohl zu befinden und unter den gewöhnlichen Bedingungen zu leben.

| Vers.-Nummer. | Sauerstoff- verbrauch. | Zusammensetzung der Luft | | | | | | Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff. | Versuchsdauer. |
|---------------|---------------------------|--------------------------|------------|-----------------------|--------------|-------------|------------|---|----------------|
| | | zu Anfang | | zu Ende des Versuchs. | | | | | |
| | | Grammen | Sauerstoff | Stickstoff | Kohlen-säure | Wasserstoff | Sauerstoff | | |
| 13 | 210,18 | 65,83 | 34,17 | 7,21 | Spur | 58,08 | 34,71 | 0,0013 | 90 |
| 14 | 183,47 | 54,89 | 45,11 | 23,02 | Spur | 31,16 | 45,82 | 0,0021 | 76,5 |
| 15 | 174,6 | 58,35 | 41,65 | 17,22 | 0,35 | 40,00 | 42,43 | 0,0049 | 22 |

Bemerkungen. Versuch 13. Huhn von 2187 Grm. Gewicht (das- selbe wie in V. 1 und 8); wird vor dem Versuch reichlich gefüttert und mit Gerste und Wasser in der Glocke versehen, die es größtentheils verzehrt. Legt nach einander zwei Eier, die es ganz auffrisst. Das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs beträgt 2,33 Grm.; dasselbe Thier verbrauchte 2,28 Grm. in V. 1. Der Sauerstoffverbrauch war daher in einer an Sauerstoff weit reicheren Atmosphäre nicht merklich größer. V. 14. Kaninchen, 2125 Grm. schwer; man giebt ihm Möhren mit; sie werden ganz aufgezehrt. V. 15. Hund, männlichen Geschlechts (der nämliche wie in V. 7 und 12). Man giebt ihm keine Nahrung in die Glocke mit, aber vorher reichlich Fleisch und Brot. Das Thier ist sehr lebhaft und sucht aus der Glocke zu kommen. Das Gewicht des stündlich verzehrten Sauerstoffs ist 7,94 Grm.; in V. 7 war dasselbe 9,16; in V. 12 dagegen 8,06 Grm.

Wir sehen aus diesen Versuchen, dass, wenn die Per- spiration der Thiere in einer an Sauerstoff weit reicheren Luft als die Atmosphäre stattfindet, sich Nichts Besonderes zeigt, wenigstens bezüglich der verzehrten Sauerstoffmenge. Wir

beobachten constant eine Ausathmung von Stickstoff; dieselbe wurde geringer gefunden als in der sauerstoffärmeren Luft, aber dieser Umstand ist vielleicht nur zufällig.

Definitive Versuche. Die vorhergehenden Versuche zeigen, daß im Allgemeinen bei der Perspiration der Thiere eine Entwicklung von Stickstoff stattfindet, daß aber die Menge des entbundenen Stickstoffs nur ein sehr kleiner Bruchtheil von der Menge des verbrauchten Sauerstoffs ist; es ist hiernach klar, daß ein Thier, in einem einigermaassen grossen, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raum, in welchem die erzeugte Kohlensäure fortwährend weggenommen und durch ein gleiches Volumen Sauerstoff ersetzt wird, lange Zeit als in einer normalen Luft athmend betrachtet werden kann. Die Methode des Versuchs, welche wir (S. 104 ff.) beschrieben haben, läßt sich daher durchaus auf das Studium der normalen Perspiration anwenden, im Falle die Kalipipetten die Kohlensäure gut absorbiren.

Man sieht ein, daß es schwer seyn würde, die Kohlensäure so vollständig zu absorbiren, daß die Luft in der Glocke *nur* die geringe Menge von diesem Gas enthielte, die sich gewöhnlich in der normalen atmosphärischen Luft vorfindet, insbesondere wenn das Thier eine kräftige Respiration besitzt. Man vermeidet aber diesen, von der Gegenwart des Kohlensäureüberschusses herrührenden Uebelstand, wenn man in der Glocke, während der ganzen Dauer des Versuchs, einen kleinen Ueberschuss des Druckes von einigen Centimetern Quecksilber dadurch erhält, daß man eine grössere Sauerstoffmenge zuführt, als die verzehrte beträgt. Der Sauerstoff findet sich in diesem Falle merklich in demselben Verhältniss vor, wie in der Atmosphäre. Das Vorhandenseyn der geringen Menge von Kohlensäure ändert übrigens in der Respiration Nichts; denn wir haben uns versichert, daß ein Thier längere Zeit und ohne bemerkliche Beschwerde in einer Atmosphäre sich aufhalten

kann, welche über ihr halbes Volum Kohlensäure enthält, vorausgesetzt, daß in derselben außerdem eine hinreichende Sauerstoffmenge vorhanden ist. Mehrere der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche können ferner zur Unterstützung dieser Thatsache angeführt werden.

Unsere Versuche bezogen sich auf die verschiedenen Thierklassen; in jeder derselben wählten wir eine kleine Anzahl von Arten, unter welchen wir vorzugsweise Hausthiere nahmen, weil wir bei ihnen eine Störung ihrer Functionen durch den Aufenthalt in unserem Apparate weniger befürchten zu müssen glaubten. Wir haben vorziehen zu müssen geglaubt, die Perspirationserscheinungen an einer kleinen Anzahl von Arten vollständig zu studiren, statt unvollständig an einer größeren Anzahl. Gewöhnlich haben wir mehrere Versuche mit demselben Individuum bei verschiedener Nahrung und mit verschiedenen Individuen derselben Art bei derselben Nahrung angestellt. Leider sind diese Versuche sehr langedauernd und theuer, und trotz der ansehnlichen Zeit, welche wir ihnen widmeten, haben wir dieselben vielleicht nicht so weit ausgedehnt, als der Gegenstand erforderte.

Wir werden Sorge tragen, die hauptsächlichen Details eines jeden Versuchs mitzutheilen; sie sind dem Leser, welcher sich eine genaue Verstellung von den Verhältnissen, unter welchen die Versuche angestellt wurden, machen will, nothwendig.

Versuche mit Säugethieren in normaler Luft.

I. Versuche mit Kaninchen.

| Vers.-Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | | | Unter- schied des Drucks. | Verbrauch- ter Sauerstoff | Erzeugte Kohlen- säure. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. |
|---------------|--|------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|
| | Kohlen- säure | Was- serstoff | Stumpf- gas | Sauer- stoff | Stick- stoff | MM. *) | Grammen | Grammen | Grammen |
| 16 | 1,10 | — | 2,00 | 16,52 | 80,38 | 0,0 | 116,291 | 146,490 | 106,538 |
| 17 | 0,15 | — | 0,42 | 18,70 | 80,73 | 0,1 | 133,291 | 168,197 | 122,325 |
| 18 | 1,59 | 0,56 | Spur | 18,42 | 79,43 | 0,0 | 144,171 | 187,891 | 136,648 |
| 19 | Spur | 0,24 | 0,30 | 13,94 | 85,52 | — | 48,990 | 61,000 | 44,363 |
| 20 | 1,28 | — | — | 18,12 | 80,60 | 0,0 | 84,330 | 98,509 | 71,643 |
| 21 | 1,35 | — | — | 18,36 | 80,29 | — 5,5 | 86,463 | 79,976 | 58,164 |
| 22 | 7,08 | 0,26 | — | 12,99 | 79,67 | — 1,5 | 81,684 | 106,705 | 77,604 |
| 23 | 1,07 | — | — | 18,34 | 80,59 | — 0,3 | 77,158 | 75,037 | 54,573 |
| 24 | 1,82 | 0,16 | — | 18,32 | 79,70 | 0,0 | 85,195 | 116,779 | 84,930 |
| 25 | 2,37 | 0,29 | — | 18,01 | 79,33 | 0,0 | 188,658 | 241,418 | 175,576 |
| 26 | 0,88 | — | — | 19,44 | 79,68 | — 7,0 | 81,433 | 89,926 | 65,401 |

| Vers.-Nummer. | Ausgath- meter Stickstoff. | Sauerstoff in der Kohlen- säure **). | Auf 1 G.-Thl. verbrauchtem Sauerstoff gebundener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | | Versuchs- dauer | | Temperatur C. |
|---------------|----------------------------------|---|--|--|------------------------------|--------------------|----|------------------|
| | Grammen | Verhältniß | | des ganzen Thiers | auf 1 Kilogr. des Thiers. | St. | M. | |
| 16 | 0,577 | 0,916 | 0,0049 | 2,720 | 0,987 | 42 | 45 | 21—22° |
| 17 | 0,723 | 0,918 | 0,0054 | 2,439 | 0,877 | 54 | 40 | 23° |
| 18 | 0,120 | 0,948 | 0,0008 | 3,302 | 0,797 | 43 | 40 | — |
| 19 | 2,466 | 0,906 | 0,0503 | — | — | — | — | — |
| 20 | 0,682 | 0,849 | 0,0081 | 3,124 | 0,856 | 27 | — | 18—19° |
| 21 | 0,439 | 0,672 | 0,0050 | 2,518 | 0,735 | 34 | 15 | 19° |
| 22 | 0,372 | 0,950 | 0,0045 | 3,590 | 0,897 | 22 | 45 | 24° |
| 23 | 0,686 | 0,707 | 0,0089 | 2,731 | 0,763 | 28 | 25 | 23° |
| 24 | 0,281 | 0,997 | 0,0038 | 3,390 | 0,893 | 25 | 5 | 20° |
| 25 | 0,145 | 0,931 | 0,0008 | 7,586 | 1,093 | 24 | 52 | 18° |
| 26 | 0,081 | 0,803 | 0,0010 | 3,540 | — | 23 | — | 22° |

Bemerkungen. Versuch 16. Kaninchen A, 2755 Grm. schwer; erhält 430 Grm. Möhren mit in die Glocke. V. 17. Dasselbe Kaninchen A, 2780 Grm. schwer; war in der Zwischenzeit mit Möhren und deren Blättern gefüttert worden. Man giebt ihm 600 Grm. Möhren mit, die es ganz

*) Diese Spalte giebt den Unterschied der Spannung des Gases in der Glocke zu Ende des Versuchs von der anfänglichen an.

**) Diese Spalte giebt das Verhältniß des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs an.

aufzehrt. V. 18. Kaninchen B, 4140 Grm. schwer; mit Möhren und Blättern ernährt. Man giebt demselben 799 Grm. Möhren mit, die es ganz aufzehrt. V. 19. Dasselbe Kaninchen B, 3800 Grm. schwer. Bei diesem Versuch trat ein tödtlicher Zufall ein; man hatte vergessen die Maschine aufzuziehen, so daß in der Nacht, wahrscheinlich gegen 3 Uhr die Bewegung der Pipetten aufhörte. Den anderen Morgen fand man das Thier todt in der Glocke; trotz dem setzte man den Apparat in Gang und unterhielt denselben 3 Stunden lang, um die Kohlensäure vollständig wegzunehmen. Man beendigte den Versuch wie gewöhnlich, nur erhöhte man die Temperatur des umgebenden Cylinders auf $9^{\circ},6$, während dieselbe zu Anfang $8^{\circ},3$ war, um annähernd die Wirkung der thierischen Wärme zu compensiren. V. 20. Kaninchen C, mit Möhren ernährt. Man giebt demselben 500 Grm. Möhren in die Glocke mit, die es ganz frisst. Gewicht des Thieres vor dem Versuch 3648 Grm., nach dem Versuche 3662; Zunahme 14 Grm. V. 21. Dasselbe Kaninchen C; man giebt demselben seit Beendigung des vorhergehenden Versuchs nichts zu fressen. Zu Anfang dieses Versuchs ist es seit 30 Stunden nüchtern; auch erhält es kein Futter in die Glocke mit: dieser Versuch bezieht sich daher auf das Thier in nüchternem Zustande. Gewicht des Thieres vor dem Versuch 3506 Grm., nach demselben 3360, Abnahme: 146 Grm. V. 22. Kaninchen D, mit Möhren ernährt. Erhält 500 Grm. Möhren mit, die es zum großen Theil frisst. Gewicht vor dem Versuch 4048 Grm., nach demselben 3949; Abnahme 99 Grm. In diesem Versuch häufte sich die Kohlensäure sehr an, aber nur zuletzt; es rührt dies von einer kleinen Unordnung des Apparates her, wodurch die Bewegung der Kalipipetten verlangsamt wurde. Dieser Uebelstand wurde zum Theil durch einen größeren Ueberschuß des Drucks in der Glocke gehoben. V. 23. Dasselbe Kaninchen D, aber in nüchternem Zustande; das Thier fastete vor dem Versuch 30 Stunden lang. Gewicht vor dem Versuch 3675 Grm., nach demselben 3480; Abnahme 195 Grm. V. 24. Dasselbe Kaninchen D. Nach Beendigung des vorhergehenden Versuchs wurde es einige Tage lang mit Brod und Hafer gefüttert und erhielt Wasser hingestellt. Da es von selbst nicht trank, schüttete man ihm jeden Tag eine gewisse Menge davon mittelst eines Trichters ein. Es hatte sich vollkommen erholt; man gab ihm Brod in die Glocke mit, welches es größtentheils aufzehrte. Gewicht vor dem Versuch 3820; nach demselben 3772; Abnahme 48 Grm. V. 25. Drei Kaninchen, einige Monate alt, von derselben Tracht; zusammen 6940 Grm. schwer. Vor dem Versuch und während desselben mit Möhren gefüttert. V. 26. Dieser Versuch wurde auf Ansuchen von H. Magendie angestellt; dieser geschickte Physiologe hatte bemerkt, daß Thiere, wenn man sie mit Oel oder Firnis anstrich, rasch erkalten und nach Verlauf einiger Zeit sterben. Es war interessant zu untersuchen, welchen Einfluß diese Umstände auf die Respiration ausübten. Ein Kaninchen E, mit Möhren und Blättern ernährt, wurde mit Mohnöl, eine Stunde bevor es in den

Apparat gebracht wurde, angestrichen. Das Thier schien nach einiger Zeit leidend zu seyn. Gegen Ende des Versuchs schrie es. Die Temperatur desselben wurde beim Herausbringen aus dem Apparat in dem After genommen; sie betrug 35°. Das Thier starb etwa eine Stunde später.

Die Versuche 16, 17, 18, 20, 22 wurden mit Kaninchen angestellt, die mit Möhren ernährt waren. In allen diesen Versuchen fand eine Ausathmung von Stickstoff statt; dieselbe betrug stets weniger als $\frac{1}{100}$ des Gewichts des verzehrten Sauerstoffs und im Mittel 0,0041 desselben.

Das Gewichtsverhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff ist in den Versuchen 16 und 17, welche mit demselben Kaninchen bei einerlei Nahrung angestellt wurden, gleich groß; bei verschiedenen Individuen, welche dasselbe Futter erhielten, wechselt es um $\frac{1}{10}$. Das Mittel aus diesen Versuchen 16, 17, 18, 20, 22 beträgt 0,919, wonach von 100 Thln. verzehrten Sauerstoffs 91,9 in der gebildeten Kohlensäure sich finden, während nur 8,1 zur Bildung anderer, nicht gasförmigen Verbindungen verwendet werden.

Der Sauerstoffverbrauch ist ferner, selbst in den mit demselben Individuum angestellten Versuchen, merklich wechselnd. Die Schwankungen zeigen, auch wenn man das absolute Gewicht der Thiere berücksichtigt, nichts regelmässiges. In dem mit einem jungen Thiere angestellten Versuch 25, war dieser Verbrauch verhältnißmässig am größten. Man kann hieraus schliessen, daß die absolute Intensität der Respiration nicht allein bei verschiedenen Individuen, sondern selbst bei demselben Thier bedeutend wechselt.

In den Versuchen 21 und 23, welche mit zwei Kaninchen angestellt wurden, die seit 30 Stunden gefastet hatten, fand im Mittel eine Ausathmung von Stickstoff gleich 0,0069 auf 1 Gewichtstheil verzehrten Sauerstoffs statt. Dieselbe ist daher nur wenig verschieden von derjenigen, welche an den Kaninchen bei gewöhnlichem Futter beobachtet wurde.

Das Gewichtsverhältniß des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem verzehrten Sauerstoff ist hingegen bedeutend geringer, als in den Fällen, in welchen die Thiere ihr gewöhnliches Futter erhielten, im Mittel nämlich 0,690. Auf je 100 Thle. verzehrten Sauerstoffs findet man nur 69,0 davon in der Kohlensäure und 31,0 verschwinden in den nicht gasförmigen Verbindungen.

Das Gewicht des in derselben Zeit von den nüchternen Kaninchen verzehrten Sauerstoffs ist ansehnlich geringer, als bei gewöhnlichem Futter. Das Kaninchen C verzehrte in der Stunde, bei Fütterung mit Möhren, 3,124 Grm. Sauerstoff (V. 20) und wenn es gefastet hatte 2,518 Grm. (Vers. 21). Das Kaninchen D verbrauchte bei Fütterung mit Möhren 3,590 in der Stunde (Vers. 22) und als es fastete 2,731 Grm. in der Stunde (Vers. 23). Die Versuche 22 und 24 wurden mit demselben Kaninchen D angestellt; in V. 22 war es mit Möhren gefüttert; in V. 24 hatte es Brod, Hafer und feuchte Kleie seit mehreren Tagen gefressen. In Versuch 24 fand eine Ausathmung von 0,0033 Stickstoff auf 1 Gew.-Theil verbrauchten Sauerstoff statt. Das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff war in V. 22 gleich 0,950, in V. 24 dagegen 0,997; mithin weit größer bei Körnernaehrung, als bei der Fütterung mit Gemüse. Das Gewicht des pr. Stunde verbrauchten Sauerstoffs war dagegen in beiden Versuchen nahezu dasselbe.

Die Versuche 19 und 26 wurden unter anomalen Verhältnissen angestellt. In V. 19 starb das Thier an Erstickung, weil das Spiel der Kalipipetten aufhörte. In diesem Versuch wurde eine weit größere Ausathmung von Stickstoff gefunden, indem sie 0,0503 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältniß zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verzehrten Sauerstoff wurde nur wenig verschieden von dem unter normalen Umständen beob-

achteten gefunden, nämlich gleich 0,909; dies kann nicht überraschen, da der größte Theil dieses Gases während der normalen Respiration erzeugt wurde.

In V. 26 war der ganze Körper des Thiers mit einer Oel-schichte bedeckt; es war sehr leidend und starb etwa eine Stunde nach dem Herausnehmen aus der Glocke. Auch hier fand eine schwache Ausathmung von Stickstoff statt, die 0,0010 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Der in der Kohlensäure enthaltene Sauerstoff betrug 0,803 von dem verbrauchten Sauerstoff; dies ist bedeutend weniger als in den Fällen, in welchen das Thier bei gleicher Nahrung in gesundem Zustande athmete, aber doch mehr, als wenn die Thiere gefastet hätten. Wir bemerken, dass das Thier während der 23 Stunden, die es in dem Apparate zubrachte, keine Nahrung zu sich nahm und dass man diesem Umstande, wenigstens zum Theil, die Abnahme letzteren Verhältnisses zuschreiben kann. Das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs wurde gleich 3,540 Grm. gefunden; dies ist nahezu ebensoviel als die gesunden Thiere verbrauchten.

II. Versuche mit Hunden.

| Vers.-Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | | | Unterschied des Drucks. | Verbraucht. Sauerstoff. | Erzeugte Kohlensäure. | Sauerstoff in der Kohlensäure. |
|---------------|--|--------------|-----------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | Kohlensäure. | Wasserdampf. | Sumpfgas. | Sauerstoff. | Stickstoff. | MM. | Grammen | Grammen | Grammen |
| 27 | 3,01 | — | — | 17,42 | 79,57 | + 5,91 | 182,288 | 185,961 | 135,244 |
| 28 | 1,65 | — | — | 17,78 | 80,57 | + 0,2 | 182,381 | 188,050 | 136,763 |
| 29 | 0,77 | — | — | 17,70 | 81,53 | 0,0 | 146,479 | 150,406 | 109,386 |
| 30 | 1,65 | Spur | — | 16,71 | 80,31 | — 0,8 | 170,520 | 173,472 | 126,161 |
| 31 | 3,09 | — | — | 14,12 | 82,79 | — 3,61 | 87,839 | 86,378 | 62,820 |
| 32 | 1,95 | 0,08 | 0,16 | 16,65 | 81,16 | 0,0 | 69,168 | 70,648 | 51,380 |
| 33 | 5,17 | — | — | 14,25 | 80,58 | 0,0 | 87,568 | 89,316 | 64,957 |
| 34 | 2,47 | 0,32 | — | 17,70 | 79,51 | — 2,3 | 115,636 | 119,661 | 87,026 |
| 35 | 5,52 | 3,82 | — | 11,04 | 79,62 | 0,0 | 156,330 | 196,270 | 142,742 |
| 36 | 3,83 | 0,24 | — | 14,96 | 80,97 | — 3 | 85,686 | 111,081 | 80,786 |
| 37 | 2,75 | — | — | 19,71 | 77,54 | 0,0 | 114,517 | 114,073 | 82,962 |
| 38 | 1,94 | Spur | — | 18,98 | 79,08 | + 0,5 | 82,960 | 78,960 | 57,425 |

| Versuchs- Nummer. | Ausgedh- meter Stick- stoff. | Sauerstoff in der Koh- lenäure. | Auf 1 G.-Thl. verbrachten Sauerstoff entbundener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Gramm. | | Versuchs- dauer. | | Tempe- ratur C. |
|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|---|------------|---------------------|----|--------------------|
| | Grammen | Verhältnisse | | des ganzen auf 1 Kilogr. Thiers. | des Thiers | St. | M. | |
| 27 | 0,182 | 0,742 | 0,0010 | 7,440 | 1,164 | 24 | 30 | 22° |
| 28 | 0,624 | 0,750 | 0,0034 | 8,196 | 1,286 | 22 | 15 | 23° |
| 29 | 1,016 | 0,747 | 0,0069 | 6,893 | 1,095 | 21 | 15 | 25° |
| 30 | 0,530 | 0,740 | 0,0031 | 6,315 | 1,016 | 27 | — | 21° |
| 31 | 1,535 | 0,743 | 0,0174 | 8,570 | 1,393 | 10 | 15 | 15° |
| 32 | 0,948 | 0,743 | 0,0137 | 5,252 | 1,106 | 13 | 10 | 21° |
| 33 | 0,672 | 0,741 | 0,0077 | 8,340 | 1,481 | 10 | 30 | 20° |
| 34 | 0,076 | 0,752 | 0,0007 | 6,673 | 1,224 | 17 | 20 | 23° |
| 35 | 0,059 | 0,913 | 0,0004 | 8,848 | 1,384 | 17 | 40 | 23° |
| 36 | 0,688 | 0,943 | 0,0080 | 6,591 | 1,100 | 13 | — | 22° |
| 37 *) | -0,689 | 0,724 | -0,006 | 5,054 | 0,902 | 22 | 40 | 21° |
| 38 | 0,000 | 0,694 | 0,000 | 6,261 | 1,138 | 13 | 15 | 21° |

Bemerkungen. Versuch 27. Ausgewachsener Hund A. 6393 Grm. schwer; war seit mehreren Tagen mit Fleisch gefüttert. Bekommt keine Nahrung in die Glocke mit. V. 28. Derselbe Hund A; hatte fortwährend rohes Fleisch erhalten; 6870 Grm. schwer. V. 29. Derselbe Hund A, erhielt dasselbe Futter. 6290 Grm. schwer. V. 30. Anderer Hund B; gleichfalls mit Fleisch gefüttert. 6213 Grm. schwer. V. 31. Hund C, mit rohem Fleisch gefüttert. Gewicht vor dem Versuch 6256,5, nach demselben 6060,5, Abnahme 196,0 Grm. V. 32. Hund D, mit Fleisch seit mehreren Tagen gefüttert. Gewicht 4802,5 Grm. vor dem Versuch, 4712,0 nach demselben; Abnahme 90,5 Grm. V. 33. Hund E, mit Fleisch gefüttert, 5625 Grm. schwer. Auf Ansuchen von H. Magendie wurde dieser Hund auf der ganzen Körperoberfläche mit Leim überzogen. Das Thier war durch diesen Ueberzug in seinen Bewegungen sehr gehindert, schien aber nicht zu leiden. Beim Herausnehmen aus dem Apparat wurde es lange Zeit mit lauem Wasser gewaschen, so daß der Leim ganz entfernt wurde. Es verspürte übrigens keine Nachwirkung von diesem Versuch. V. 34. Hund F, mit Fleisch gefüttert. Gewicht 5615 Grm. vor, und 5284 nach dem Versuch; Abnahme 331 Grm. V. 35. Hund A; 6390 Grm. schwer; man giebt ihm kein Futter in die Glocke mit; bevor er in den Apparat gebracht wird, läßt man ihn reichlich ein Gemengel von Brod und Fleischbrühe fressen. Nachdem er in der Glocke eingeschlossen war, erbrach er alles Futter, was er soeben gefressen hatte, verzehrte

*) In diesem Versuch fand keine Ausathmung, sondern eine Absorption von Stickstoff statt.

dasselbe aber unmittelbar darauf wieder. Ein zweites Erbrechen folgte bald dem ersten; die ausgebrochenen Substanzen wurden gierig wieder verschlungen, und der Hund gab während der übrigen Zeit des Versuchs kein Zeichen von Uebelkeit zu erkennen. V. 36. Derselbe Hund F wurde während 8 Tagen mit einem Gerichte von Brod, sehr wenig Fleisch und Fleischbrühe gefüttert. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 6145, nach demselben 5865, Abnahme 280 Grm. V. 37. Derselbe Hund F fastete nach Beendigung des Versuchs 24 Stunden lang; man bringt ihn ohne Futter in den Apparat. Er hat mithin zu Anfange des Versuchs seit 38 Stunden nicht gefressen. Er läßt in der Glocke weder Harn, noch Excremente. V. 38. Derselbe Hund F war beim Herausnehmen sehr ausgehungert, da er seit 60 Stunden nichts gefressen hatte; man giebt ihm 50 Grm. Hammelfett, welches er gierig verschlingt; 12 Stunden später giebt man ihm noch 200 Grm. davon. Man bringt ihn unmittelbar darauf in die Glocke; er scheint leidend und legt sich hin. Gewicht vor dem Versuch 5547, nach demselben 5485, Abnahme 62 Grm.

Die Versuche 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34 wurden mit Hunden angestellt, welche mit Fleisch gefüttert waren; in allen diesen Versuchen fand eine Ausathmung von Stickstoff statt, welche im Mittel, verglichen mit dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs, 0,0066 betrug. Die in den einzelnen Versuchen ausgeathmete Stickstoffmenge wechselt indessen, wie man aus der Tabelle ersieht, sehr; sie ist übrigens immer sehr klein: in V. 32, in welchem sie am größten war, beträgt das Gewicht des ausgeathmeten Stickstoffs 1,7 auf 100 Thle. des verzehrten Sauerstoffs.

Das Gewichtsverhältniß des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem ganzen verbrauchten Sauerstoff war in allen diesen Versuchen nahezu dasselbe und im Mittel 0,745.

Bei der Respiration der mit Fleisch gefütterten Hunde treten demnach auf 100 Thle. verzehrten Sauerstoffs 74,5 in der Kohlensäure auf, während 25,5 zur Bildung nicht gasförmiger Verbindungen verwendet werden. Das in diesen Versuchen gefundene Verhältniß 0,745 ist weit kleiner als 0,916, welches bei den mit Kräutern ernährten Kaninchen, und noch mehr als 0,997, das Verhältniß, das bei dem mit Hafer und Brod gefüt-

terten Kaninchen beobachtet wurde. Das Verhältniß ist etwas größer, als das bei den nüchternen Kaninchen beobachtete.

Die Menge des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs ist weit davon entfernt, bei demselben Thiere constant zu seyn, selbst bei einerlei Nahrung; die Unterschiede sind eben so groß, wie die bei verschiedenen Individuen derselben Species, bei einerlei Nahrung beobachteten. Die Unterschiede zeigen übrigens, mit dem absoluten Gewicht der Thiere verglichen, keine Regelmäßigkeit.

Versuch 35 wurde mit demselben Hund A angestellt, der zu den Versuchen 27, 28 und 29 gedient hatte; das Thier war indessen seit mehreren Tagen mit Brod, Fleischbrühe und sehr wenig Fleisch gefüttert worden. Auch hier finden wir eine Ausathmung von Stickstoff, welche aber nur 0,00038 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff wurde gleich 0,913, folglich *weit größer* gefunden, als bei den Versuchen mit demselben Hund bei Fleischnahrung. Endlich betrug das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs 8,848 Grm., mithin mehr, als wenn das Thier mit Fleisch gefüttert worden wäre.

Dieser Versuch bietet ferner noch einen bemerkenswerthen Umstand dar, nämlich eine beträchtliche Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, welche sich bis zu 2 Liter erhebt. Es ist kein Zweifel, daß dieses Gas während des häufigen Erbrechens des Thieres in der Glocke ausgeathmet wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, daß während der Verdauung der Nahrung in dem Magen reiner Wasserstoff entwickelt wird, wovon der größte Theil unter dem Einfluß der im Gährungszustande enthaltenen Stoffe wieder verbrennt und also nur in sehr kleiner Menge aus dem Körper des Thieres austritt. In dem vorliegenden Versuch wurde dieses Gas während des Erbrechens in die Luft ausgegeben und entging so der Verbrennung, welche es wäh-

rend der Verdauung erlitten haben würde. Chevreul und Magendie haben in der That an Hingerichteten nachgewiesen, daß das in den Eingeweiden enthaltene Gas größtentheils aus Wasserstoff besteht und wir selbst haben das Vorhandenseyn einer großen Menge von Wasserstoff in dem aus dem Darmkanal eines Hundes genommenen Gas beobachtet.

Vergleicht man die Versuche 35 und 36 mit den Versuchen 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34, so ergibt sich, daß für gleiche Sauerstoffmengen die Menge der erzeugten Kohlensäure weit größer ist, im Falle die Thiere mit einer stärke- und mehlreichen Nahrung, als wenn sie mit Fleisch gefüttert werden. In ersterem Falle ist das Verhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verzehrten Sauerstoff gleich 0,928, bei Fleischnahrung dagegen nur 0,745.

V. 37 wurde mit dem Hunde F im nüchternen Zustande angestellt. Er hatte, als man ihn in die Glocke brachte, seit 38 Stunden gefastet. Wir finden hier, nicht wie in den vorhergehenden Versuchen, eine Ausathmung von Stickstoff, sondern eine *bemerkliche Aufnahme* dieses Gases; dieselbe beträgt in der That 0,0060 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs. In der Kohlensäure finden wir 0,724 von dem verbrauchten Sauerstoff wieder, also nur etwas weniger als bei den mit Fleisch gefütterten Hunden, bei welchen dieses Verhältniß 0,745 betrug. Der Hund F verzehrte pr. Stunde 6,591 Grm. Sauerstoff, als er mit Brod gefüttert wurde; dasselbe Thier verbrauchte, nachdem es gefastet hatte, nur 5,054 Grm. Sauerstoff.

V. 38 bezieht sich auf denselben Hund F, dem man seit Beendigung des Versuchs 37 nur Hammelfett zu fressen gegeben hatte. Es fand weder eine merkliche Aufnahme, noch eine Ausathmung von Stickstoff statt. Der in der Kohlensäure enthaltene Theil des verzehrten Sauerstoffs war noch geringer als bei dem nüchternen Thiere, nämlich nur 0,694. Der Hund

verzehrte pr. Stunde 6,264 Grm. Sauerstoff, mithin etwas weniger als bei der Fütterung mit Brod.

Der Versuch 33 wurde endlich mit einem Hunde angestellt, der mit Fleisch gefüttert war, dessen Körper aber mit Leim umhüllt war. Derselbe zeigte keine Eigenthümlichkeit; die Resultate sind den bei V. 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34 beobachteten ähnlich.

III. *Versuche mit Murmelthieren.* Wir haben während des Winters und im Frühjahr 1848 vergleichende Versuche über die Perspiration der im Winterschlaf befindlichen und der erwachten Murmelthiere angestellt. Die Thiere wurden uns von Hrn. Prof. Sacc von Neuchatel zugesandt. Dieser geschickte Physiologe hatte mit denselben eine Reihe von Versuchen angestellt und sich vorgenommen, ihre Respiration zu untersuchen, als er erfuhr, daß wir uns seit längerer Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigten. Mit einer Entsagung, für welche wir ihm nur dankbar seyn können, schickte er uns die vier Murmelthiere und gleichzeitig die Resultate seiner ersten Untersuchung; wir entnehmen daraus dasjenige, was uns am wichtigsten scheint.

„Die Murmelthiere wurden in dem Canton Unterwalden Ende Octobers 1845 gefangen; sie waren, mit Ausnahme des jüngsten, welches sich bald so gewöhnte, daß es sich ohne Widerstreben aufassen liefs, sehr scheu. Sie wurden mit Gras, Klee und Kohlblättern gefüttert. Ende October 1846 fielen sie alle in Winterschlaf und erwachten vollständig erst zu Anfang April 1847, obwohl sie in einem hellen Zimmer, dessen Temperatur zwischen 10 und 15° schwankte, verweilten. Sie blieben sehr munter bis zu Ende November 1847, zu welcher Zeit Hr. Sacc die folgenden Beobachtungen anstellte.

Den 7. Januar sind die Thiere am Morgen vollkommen eingeschlafen, aber einige erwachen gegen Mittag, da man feste und flüssige Excremente in geringer Menge findet. Den 8. war

276 *Regnault und Reiset, chemische Untersuchungen*

die Temperatur $+ 5^{\circ}$; man wiegt die 4 Thiere, welche, obwohl schlafend, beim Berühren Lebenszeichen geben, besonders das Murmelthier B.

A wiegt 2226,1, B 1182,7, C 2837,2, D 3027,1 Grm.

Am 10. Januar, 10 Uhr frühe ist A vollkommen schlafend, die drei anderen, besonders B, geben Zeichen von Gefühl. Sie wiegen :

A 2228,4, B 1175,7, C 2834,6, D 3023,9 Grm.

Den 13. Januar wägt man sie von Neuem. C schläft am tiefsten, hierauf kommt B, D und endlich A, welches erwachen zu wollen scheint.

A 2225,9, B 1175,7, C 2835,9, D 3021,7 Grm.

Den 15. Januar, ein heller Tag, der auf mehrere Tage strenger Kälte folgt, wägt man die Thiere. A kommt aus der Lethargie und entzieht sich der Hand beim Berühren, wobei es Zeichen von Schrecken giebt. B und C fangen an zu erwachen, D ist in tiefem Schlaf.

A „ B 1174,5, C 2830,1, D 3024,0 Grm.

Am 16. und 17. Januar fortwährend Sonnenschein; es darf daher nicht wundern, wenn A, den 17. um 10 Uhr, obgleich eingeschlafen, die Augen beim Berühren öffnet. Die Sonne bescheint indessen niemals den Käfig der Thiere.

A 2201,9, B 1168,5, C 2830,1, D 3018,1 Grm.

A ist am meisten wach, hierauf kommt C, endlich B und D, die beide Gefühl ohne Bewegung zeigen.

Den 19. Januar findet man bei C und D feste und flüssige Excremente; diese Thiere sind zu wach, als dafs man sie wägen könnte; A und B bewegen sich auf der Wage; A hält die Augen geschlossen, B hat sie offen. A 2200,4, B 1166,7.

Den 21. Januar schlafen alle Murmelthiere; A bewegt sich ein wenig, B etwas mehr, C und D sind ganz eingeschlafen.

A 2197,3, B 1166,1, C 2767,3, D 2947,9 Grm.

Den 22. Januar ist die Temperatur des Zimmers $+ 4^{\circ}$.

B ist vollkommen wach; C bewegt sich auf der Wage; A und D schlafen fest.

A 2199,4, B — C. 2766,1, D 2949,0 Grm.

In der Nacht vom 21. zum 22. läßt B feste und flüssige Excremente.

Den 24. Januar ist die Temperatur des Zimmers + 3°; A athmet sichtbar, obwohl schlafend; C schläft am tiefsten.

A 2197,4, B 1095,4, C 2767,2, D 2945,5 Grm.

Den 26. Januar war die Temperatur + 4°; Sonnenschein; man findet feste und flüssige Excremente von A, das halbwach, die Augen öffnet und sich bewegt; D ist am tiefsten eingeschlafen.

A 2153,0, B 1094,7, C 2760,2, D 2944,6 Grm.

Den 28. Januar ist die Temperatur + 4°, starker Nordwind. A ist am wenigsten schlafend und bewegt sich etwas, C schläft am tiefsten.

A 2153,5, B 1094,3, C 2761,4, D 2945,2 Grm.

Den 29. Januar: sehr schönes Wetter, Sonnenschein. Den 30. Januar Temperatur + 6°.

A 2150,9, B 1088,4, C 2759,8, D —

B bewegt sich, C ist am tiefsten schlafend, D ist vollständig wach und läßt feste und flüssige Excremente.

Den 31. Januar: Temperatur des Zimmers + 5°; es thaut.

A 2149,6, B 1087,8, C 2757,2, D 2899,6 Grm.

D ist am wenigsten schlafend, hierauf kommt A, D; C schläft am tiefsten.

Den 2. Februar: Frostwetter, Temperatur des Zimmers + 8°.

A 2149,1, B 1087,3, C 2758,2, D 2900,5 Grm.

C und D sind am tiefsten schlafend; ihre Respiration, obwohl langsam, ist noch bemerklich.

Den 4. Februar: Frost, Temperatur des Zimmers + 8°.

A — B 1085,8, C — D —

C ist vollständig erwacht, hierauf kommt A, D; B bewegt sich auf der Wage.

Alle Murmelthiere sind, obgleich es friert, am 5. Februar wach. Die Sonne scheint sehr hell.

Den 6. Februar: es friert während der Nacht; starker Regen; Temperatur des Zimmers $+ 8^{\circ}$.

A 2133,5, B 1079,0, C 2735,7, D 2889,0 Grm.

C ist am wenigsten schlafend, hierauf A, B, D, letzteres ist ziemlich betäubt.

Den 8. Februar: Thauwetter; die Sonne scheint; Temperatur des Zimmers $+ 10^{\circ}$.

A 2133,8, B 1078,5, C 2735,3, D 2889,4 Grm.

A und D schlafen am tiefsten, B am wenigsten.

Den 10. Februar: Regen; Temperatur des Zimmers $+ 11^{\circ}$.

A 2132,4, B 1077,9, C 2737,0, D 2889,4 Grm.

C schläft am tiefsten, hierauf kommt D, B und A.

Den 11. Februar schlafen alle Murmelthiere.

Den 12. Februar thaut es und die Temperatur des Zimmers beträgt $+ 12^{\circ}$.

A — B 1077,0, C 2736,5, D —

A und D sind vollständig erwacht.

In der Nacht vom 12. zum 13. friert es stark; Temperatur des Zimmers $+ 12^{\circ}$; die Sonne scheint prächtig den ganzen Tag. Die Murmelthiere sind vollkommen wach und sehr munter, doch fressen sie nicht.

Den 14. Februar: es friert während der Nacht; die Sonne scheint; Temperatur des Zimmers $+ 11^{\circ}$.

A — B 1072,2, C 2681,9, D 2876,5 Grm.

A ist vollkommen wach, B bewegt sich.

Den 15. Februar: es friert während der Nacht; dichter Nebel; Temperatur des Zimmers $+ 10^{\circ}$.

A 2093,8, B 1071,6, C 2677,8, D 2873,2 Grm.

Den 17. Februar : Thauwetter; Sonnenschein; Temperatur des Zimmers + 10°.

A 2092,3, B 1071,0, C 2677,3, D 2874,3 Grm.

B schläft am tiefsten, hierauf kommt B, A und C.

In der Nacht vom 17. zum 18. Februar friert es; den 18. Nebel; Temperatur des Zimmers + 10°.

A 2079,9, B 1021,9, C 2675,1, D 2860,7 Grm.

Die Murmelthiere sind wach, besonders A und B; C schläft noch am tiefsten.

Den 21. Februar schneit es; Temperatur des Zimmers + 9°.

A 2078,4, B 1017,8, C 2673,4, D 2860,0 Grm.

B und D schlafen am tiefsten, A ist am meisten wach. Denselben Tag um 11 Uhr werden die Thiere mit Heu in eine Kiste gepackt und auf der Mallepost nach Paris gesandt.“

Die Kiste kam während der Februarrevolution in Paris an und es war erst nach 8 Tagen uns möglich, sie zu erhalten. Die vier Murmelthiere wurden wach gefunden; man gab ihnen Blätter, welche sie die ersten Tage nicht berührten. Als einige Tage später die Temperatur sank, schliefen C und D tief ein, A und B blieben im Gegentheil sehr munter und fingen zu fressen an. Diese letzteren Thiere fielen nicht mehr in Winterschlaf, obgleich die Temperatur zuweilen auf + 4° sank. Sie fraßen gierig jeden Tag Blätter von Kohl, Salat und anderen Gemüsen, welche man ihnen gab. Sie wurden von den schlafenden Murmelthieren C und D getrennt.

Aus den von Herrn Sacc angestellten Messungen kann man mehrere wichtige Resultate entnehmen. Der Gewichtsverlust vom 8. Januar bis zum 21. Februar betrug.

A 147,7, B 164,9, C 163,8, D 167,1 Grm.

oder 0,066, 0,139, 0,058, 0,057 „

von dem ursprünglichen Gewicht. Der Verlust war im Verhältniß um so geringer, je schwerer das Thier war. Hr. Sacc entnimmt aus denselben Versuchen das sonderbare Resultat, daß

im Zustande des Winterschlafs die Marmelthiere häufig merklich an Gewicht zunehmen. In der That :

Vom 8. zum 10. Januar nahm A um 2,3 Grm. an Gewicht zu

| | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|---|------------|---|---|---|---|-----|---|---|---|---|
| " | 10. | " | 13. | " | " | C | " | 1,3 | " | " | " | " |
| " | 13. | " | 15. | " | " | D | " | 2,3 | " | " | " | " |
| " | 21. | " | 22. | " | " | D | " | 1,1 | " | " | " | " |
| " | 22. | " | 24. | " | " | C | " | 1,1 | " | " | " | " |
| " | 26. | " | 28. | " | " | C | " | 1,2 | " | " | " | " |
| " | 31. | " | 2. Februar | " | " | C | " | 1,0 | " | " | " | " |
| " | 8. | " | 10. | " | " | C | " | 1,7 | " | " | " | " |
| " | 15. | " | 17. | " | " | D | " | 1,1 | " | " | " | " |

Man sieht leicht, wenn man die Bemerkungen, welche neben den Wägungen des Hrn. Sacc stehen, vergleicht, daß die Gewichtszunahme immer bei den am tiefsten schlafenden Marmelthieren stattfindet.

Diese Gewichtszunahme hält nur so lange an, bis die Thiere bei halbem Erwachen Harn lassen.

| Vers.-Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | | | Unter- schied des Drucks. | Ver- brauchter Sauerstoff | Erzeugte Kohlen- säure. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. |
|---------------|--|------------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|
| | Kohlen- säure | Was- serstoff | Bump- gas | Sauer- stoff | Stick- stoff | MM. | Grammen | Grammen | Grammen |
| 38 b | 0,08 | — | — | 20,50 | 79,42 | + 0,2 | 45,519 | 36,800 | 26,764 |
| 39 | 0,53 | — | 0,10 | 17,80 | 81,57 | + 0,6 | 84,613 | 92,584 | 67,334 |
| 40 | 0,03 | — | — | 21,44 | 78,56 | + 1,1 | 13,088 | 7,174 | 5,217 |
| 41 | 1,37 | — | — | 19,43 | 79,20 | — 8,9 | 17,972 | 13,529 | 9,839 |
| 42 | 1,30 | — | — | 18,70 | 80,00 | — 0,5 | 85,738 | 80,926 | 58,855 |
| 43 | 1,00 | 0,10 | 1,50 | 19,91 | 77,49 | — 0,5 | 82,908 | 74,711 | 54,335 |

| Vers.-Nummer. | Ausgeath- meter Stick- stoff. | Sauerstoff in der Koh- lensäure. | Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | | Versuchs- dauer. | | Tempe- ratur C. |
|---------------|-------------------------------------|--|---|--|------------|---------------------|------|--------------------|
| | Grammen | Verhältnisse | | des ganzen auf 1 Kilogr. Thiere. | des Thiere | St. | Min. | |
| 38 b | 0,132 | 0,588 | 0,0029 | 0,261 | 0,048 | 174 | | 13,°6 |
| 39 | 1,199 | 0,796 | 0,0141 | 3,744 | 1,198 | 22 | 35 | 12° |
| 40 * | — 0,228 | 0,399 | — 0,0174 | 0,111 | 0,040 | 117 | 45 | 8° |
| 41 | 0,000 | 0,547 | 0,000 | 0,233 | 0,085 | 77 | — | 10° |
| 42 | 0,404 | 0,686 | 0,0047 | 2,082 | 0,774 | 41 | 10 | 15° |
| 43 * | — 0,762 | 0,655 | — 0,0022 | 1,219 | 0,589 | 68 | — | 20° |

*) In diesem Versuch fand eine Absorption von Stickstoff statt.

Bemerkungen. Versuch 38 b. Die zwei schweren Murmelthiere C und D werden den ersten März 1848 in den Apparat gebracht; sie sind beide in tiefen Schlaf und blieben darin bis zum Abend des achten März. Die zu dieser Zeit mit der Glocke in Verbindung stehende Pipette enthielt weit mehr Sauerstoff, als zur Unterhaltung der Respiration bis zum anderen Tag erforderlich war, vorausgesetzt, daß dieselbe constant blieb. Trotzdem fand man am neunten frühe nicht nur allen Sauerstoff der Pipette verzehrt, sondern das Manometer zeigte außerdem noch eine Depression von beinahe 200 MM. an. Das Murmelthier D war nicht mehr in der Lage, in welcher es den Tag vorher sich befunden hatte, und als man die Thiere aus der Glocke nahm, bemerkte man, daß es todt war. Dieses Murmelthier war offenbar während der Nacht erwacht; es hatte bald den Sauerstoff verzehrt und starb an Erstickung. Das Murmelthier C war nicht erwacht und hatte mehrere Stunden lang in der Atmosphäre verweilt, in welcher das Murmelthier D umgekommen war, ohne dadurch Schaden zu nehmen; denn als man es in die Nähe des Feuers brachte, erwachte es bald und zeigte seine gewöhnliche Munterkeit und Unart. Der Versuch wurde übrigens wie gewöhnlich beendet, nachdem in die Glocke zur Hervorbringung der anfänglichen Spannung Sauerstoff gebracht war. Die beiden Thiere wogen vor dem Versuch 5430 Grm.

V. 39. Die zwei erwachten Murmelthiere A und B; sie sind sehr munter, bewegen sich viel und zerstückten das kleine hölzerne Bret, worauf sie ruhen. Sie wiegen 3115 Grm. V. 40. Das durch Erwärmen am Feuer erwachte Murmelthier C (nach dem Versuch 38 b) war denselben Tag, als man es in niedere Temperatur brachte, von Neuem eingeschlafen. Man brachte es den 23. März in die Glocke; es wog 2735; während der ganzen Versuchsdauer bemerkte man keine Bewegung des Thiers. Temperatur des Thiers beim Herausnehmen aus der Glocke (in dem Mastdarm genommen) 12°. V. 41. Dasselbe Murmelthier C, einige Tage nach dem vorhergehenden Versuch (27. März, Mittags); es schläft weniger tief; von Zeit zu Zeit bemerkt man Bewegung des Einathmens und Ausathmens, bei der Berührung öffnet es die Augen. Gewicht des Thiers 2734 Grm. Den 30. März gegen 4 Uhr 30 M. waren kaum $\frac{3}{4}$ des Gases der in der Verbindung mit dem Apparate stehenden Sauerstoffpipette verzehrt, als das Thier die Augen öffnete und sich zu bewegen anfang; die Bewegungen wurden immer rascher und der Sauerstoffverbrauch stärker; um 5 Uhr 15 M. war der Rest des Gases (etwa 6 Grm.) verbraucht. Bei Beendigung des Versuchs ließ man die Temperatur des umgebenden Wassers etwas niedriger, als sie zu Anfang gewesen war, um wenigstens annähernd die, durch die Erwärmung des Thieres hervorgebrachte Wirkung zu compensiren. Die Temperatur des Murmelthiers (in dem After genommen) war zu Anfang des Versuchs 11°,2, zu Ende desselben 22°,1; sie stieg allmählig und betrug 5 Stunden nachher 29°; das Murmelthier war dabei sehr munter. Die Temperatur des Murmelthiers B, welches seit

längerer Zeit wach war und gefressen hatte, betrug unter den nämlichen Umständen 35° . V. 42. Das Murmelthier C, mit Futter in seinen Käfig gebracht, blieb ganz wach und fraß. Den 3. April bringt man es mit Möhren in den Apparat, die es nicht frisst. Man konnte weder zu Anfang noch zu Ende des Versuchs seine Temperatur genau nehmen, weil es Widerstand leistete. Uebrigens fand man zu Ende die Temperatur in dem After etwa 34° . Gewicht des Thiers zu Anfang des Versuchs 2735, zu Ende 2636; Verlust 99 Grm. V. 43. Den 17. Juni wird dasselbe Murmelthier C in den Apparat gebracht; man giebt ihm Krautstrunk und Möhrenblätter in die Glocke mit. Den ersten Tag frisst es die Möhrenblätter ganz und das Kraut fast ganz; aber den folgenden Tag schläft es und der Sauerstoffverbrauch nimmt merklich ab. In dem Moment des Herausnehmens aus der Glocke erwacht es vollständig. Gewicht zu Anfang 2207, zu Ende des Versuchs 1927; Verlust 280 Grm.

Versuch 39 wurde mit den kleinen Murmelthieren A und B angestellt, welche seit langer Zeit erwacht, sehr munter waren und gut fraßen. Man kann sie in Hinsicht ihrer Respiration mit den Kaninchen vergleichen. Es fand hierbei eine Ausathmung von Stickstoff statt, dessen Gewicht 0,0141 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Mittel der Versuche 16 und 25 mit den Kaninchen gab für dieses Verhältniß nur 0,0041. Das Verhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff ist hier 0,796; bei den Kaninchen war es weit größer, nämlich 0,919. Der Sauerstoffverbrauch pr. Stunde und Kilogramm war bei den Murmelthieren 1,198; bei den Kaninchen 0,918 Grm.

Die Versuche 40, 41, 42 und 43 wurden mit dem nämlichen Murmelthier C in verschiedenen Graden des Winterschlafs angestellt; in Versuch 40 war das Thier vollkommen eingeschlafen; es war kalt und liefs mit sich, ohne ein Lebenszeichen zu geben, verfahren. Es blieb 118 Stunden in der Glocke, ohne seine Lage zu ändern; man glaubte nur in langen Zwischenräumen schwache Bewegungen von Einathmung und Ausathmung wahrzunehmen. Die Respiration war ausnehmend langsam, denn in Zeit von 5 Tagen wurden nur 13 Grm. Sauerstoff verzehrt. Die Temperatur des Murmelthiers überstieg beim

Herausnehmen desselben aus dem Apparat nicht 12° ; sie übertraf nur um 4° die Temperatur der Umgebung. Es fand eine Absorption von Stickstoff statt, die 0,0174 von dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs betrug. Das Verhältniß des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem verzehrten Sauerstoff zeichnet sich durch seine Kleinheit aus, denn es betrug nur 0,399. Das Gewicht des pr. Stunde von dem Murmelthier verbrauchten Sauerstoffs betrug 0,111 Grm., oder auf 1 Kilogramm des Thieres bezogen 0,040 Grm. Das Gewicht des von einem Murmelthier im Zustande des Winterschlafs verbrauchten Sauerstoffs beträgt hiernach kaum $\frac{1}{6}$ von der Menge, welche das wachende Thier (A, B) verzehrt.

In Versuch 41 war das Murmelthier weniger fest schlafend, als in Versuch 40; es erwachte selbst nach einem Aufenthalt von 76 Stunden in der Glocke vollständig: während dieser Zeit war die Respiration äußerst langsam, denn es wurden nur etwa 12 Grm. Sauerstoff verzehrt. Das Erwachen geschah sehr schnell: man bemerkte zuerst tiefere und raschere Athmungsbewegungen; hierauf öffnet das Thier die Augen und fängt mit seinem ganzen Vordertheil zu zittern an. Die Respiration wird sehr kräftig; in weniger als $\frac{1}{2}$ Stunden verbraucht das Thier die Hälfte der Sauerstoffmenge, welche es während des Schlafes in 76 Stunden verzehrt hatte. Als man es aus der Glocke nahm, war es sehr wild und suchte die Personen, welche sich ihm näherten, zu beißen, es konnte aber nicht laufen, weil die Hinterfüße noch lethargisch waren. Die Temperatur des Thieres, in dem Mastdarm genommen, war zu Anfang des Versuchs $+ 11^{\circ},2$, zu Ende desselben $22^{\circ},1$. Fünf Stunden später war das Murmelthier sehr lebhaft; man konnte trotzdem seine Temperatur bestimmen, welche zwischen 32 und 33° gefunden wurde. In diesem Versuch, welcher sich zum Theil auf das Thier in schlafendem, zum Theil in wachendem Zustande bezieht, fand man weder eine Ausathmung, noch eine Absorption

von Stickstoff. Der Theil des Sauerstoffs, welcher in der Kohlensäure wiedergefunden wurde, betrug 0,547; diese Zahl liegt zwischen den in Versuch 39 und 40 gefundenen. Das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs betrug im Zustande des Schlafes etwa 0,158 Grm., oder um ein Drittel mehr als in V. 40. Während des $\frac{1}{4}$ Stunde dauernden Wachseyns wurden etwa 6 Grm. Sauerstoff verzehrt, pr. Stunde also 8 Grm., was weit mehr ist, als in V. 39 bei den vollständig erwachten Murmelthieren gefunden wurde.

Während des Versuchs 42 blieb das Murmelthier C wach, ohne jedoch die mitgegebene Nahrung anzurühren. Es fand eine Ausathmung von Stickstoff statt, die 0,0047 von dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs betrug. Das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem verzehrten Sauerstoff ist 0,686, mithin bedeutend geringer, als das in V. 39 beobachtete; man muß indessen bedenken, daß das Murmelthier C in dieser Zeit sehr wenig fraß, selbst wenn es in seinem Käfig war. Es verzehrte pr. Stunde 2,082 Grm. Sauerstoff.

Versuch 43 wurde den 17. Juni mit demselben Thiere angestellt, welches vor langer Zeit erwacht war. Den ersten Tag verzehrte es den größten Theil der in der Glocke befindlichen Nahrung; seine Respiration war sehr thätig, aber denselben Tag schlief es tief ein, obgleich die Temperatur des umgebenden Wassers 20° betrug. Der Sauerstoffverbrauch nahm beträchtlich ab, obwohl die Athmungsbewegungen sehr sichtbar waren; es erwachte erst in dem Augenblick, als man es aus der Glocke nahm. In dem ersten Zeitraum dieses Versuchs verzehrte das Murmelthier pr. Stunde etwa 1,7 Grm., während des Schlafes aber nur 0,8 Grm. Der mittlere Verbrauch betrug 1,219 Grm. pr. Stunde. Es fand eine sehr ansehnliche Absorption von Stickstoff statt, die 0,0092 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältniß des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem verbrauchten Sauerstoff war 0,655, also noch

geringer als in V. 42, was man dem Schlafe des Thiers während eines Theils des Versuchs zuschreiben muß.

Der Versuch 38 b endlich, welcher dem Datum nach zuerst angestellt wurde, zeigte eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit. Wir haben in den Noten mitgetheilt, daß das eine Murmelthier in dem Apparat gestorben war. Die zwei Murmelthiere C und D wurden in vollkommenem Schlafe in die Glocke gebracht und blieben darin 8 Tage, wobei der Sauerstoffverbrauch sehr gering war. Am Abend des achten Tages enthielt die Sauerstoffpipette eine Menge von Sauerstoffgas, welche zur Unterhaltung der Respiration beider Thiere während mehr als zwei Tagen ausgereicht hätte, im Falle dieselbe sich gleich blieb. Aber das Murmelthier D erwachte während der Nacht, die Respiration wurde sehr lebhaft, die vorhandene Sauerstoffmenge war bald verzehrt und das Thier starb an Erstickung. Das zweite Murmelthier C blieb eingeschlafen und wurde erst 5 oder 6 Stunden nach dem Tode des ersten herausgenommen; es hatte während der ganzen Zeit in der Atmosphäre zugebracht, in welcher sein Begleiter erstickt war; trotzdem hatte es keinen Schaden genommen, denn vor das Kamin gebracht erwachte es bald und lief in dem Zimmer einher. Man ersieht hieraus, daß für die wachenden Murmelthiere die Bedingungen zum Leben nicht die nämlichen sind, wie für Murmelthiere im Zustande des Winterschlafs. Man kann ferner daraus schließen, daß die Thiere nicht nach eigenem Belieben in den Winterschlaf verfallen können, um der tödtlichen Wirkung einer Atmosphäre zu entgehen.

Die zwei Murmelthiere verzehrten im Mittel 0,261 Grm. Sauerstoff oder auf 1 Kilogramm des Thieres 0,048 Grm., mithin etwa gleich viel als das Murmelthier C in V. 40. Es fand eine geringe Stickstoffentwicklung statt, welche 0,0029 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug; das Verhältniß zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem

verbrauchten Sauerstoff ist aber weit gröfser als in V. 40, nämlich 0,588, was man grösstentheils dem Erwachstseyn des einen Thieres zuschreiben mufs.

Die Versuche, welche wir mit den schlafenden Murmelthieren angestellt haben, geben eine einfache Erklärung der von Hn. Sacc beobachteten Thatsache, dafs häufig die Murmelthiere während des Winterschlafs an Gewicht zunehmen, obgleich sie keine Nahrung geniessen. In der That haben wir in V. 40 gefunden, dafs das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs 13,088 war, während die ausgeathmete Kohlensäure nur 7,174 Grm. wog. Das Thier liess weder Harn noch Excremente; wenn es demnach andererseits durch Verdunstung kein Wasser verloren hätte, so würde sein Gewicht durch die blofse Respiration um 5,914 Grm. zugenommen haben. Es verlor durch Verdunstung gewifs einen Theil des Wassers, aber die Menge desselben konnte weit kleiner als 5,9 Grm. seyn, weil die Temperatur des Thieres sehr niedrig war und nur um 4° die der Umgebung übertraf.

Wir hätten gewünscht, unsere Versuche mit den Murmelthieren während des Winterschlafs vervielfältigen zu können, aber leider kamen uns diese Thiere erst gegen Ende des Winters zu, und es war uns daher nicht möglich, dieses interessante Phänomen, dessen Verhältnisse noch so wenig bekannt sind, vollständiger zu untersuchen.

Versuche mit Vögeln.

I. Hühner.

| Vers.-Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | | | Unter- schied des Drucks. | Verbraucht. Sauerstoff. | Erzeugte Kohlen- säure. | Sauerstoff in der Koh- lenstoff. |
|---------------|--|----------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| | Koh- lenst. | Was- serst. | Sumpf- gas | Sauer- stoff | Stick- stoff | MM. | Grammen | Grammen | Grammen |
| 44 | 0,89 | — | — | 17,53 | 81,58 | —6,7 | 85,423 | 107,232 | 77,987 |
| 45 | 0,42 | — | 0,35 | 19,03 | 80,20 | 0,0 | 117,676 | 156,426 | 113,764 |
| 46 | 0,58 | — | — | 19,53 | 79,89 | —1,8 | 52,959 | 54,596 | 39,706 |
| 47 | 1,20 | — | — | 19,34 | 79,46 | 0,0 | 86,966 | 93,018 | 67,649 |
| 48 | 0,80 | 0,38 | 0,15 | 17,55 | 81,12 | 0,0 | 87,105 | 119,494 | 86,905 |
| 49 | 1,31 | — | 0,35 | 18,24 | 80,10 | —0,5 | 85,062 | 115,385 | 83,916 |
| 50 | 1,55 | 0,62 | 0,20 | 16,59 | 81,04 | ? 0,2 | 87,452 | 123,113 | 89,537 |
| 51* | 0,48 | 0,10 | 0,12 | 24,30 | 75,00 | 0,0 | 62,523 | 60,792 | 44,212 |
| 52* | 0,94 | — | 0,40 | 21,55 | 77,11 | —1,1 | 82,105 | 86,610 | 62,990 |
| 53 | 0,14 | 0,32 | 0,25 | 19,04 | 80,25 | 0,0 | 83,585 | 89,860 | 65,353 |
| 54* | 0,30 | — | — | 21,70 | 78,00 | + 1,0 | 64,759 | 56,959 | 41,425 |
| 55** | 0,75 | 0,27 | — | 19,13 | 79,85 | —7,5 | 66,321 | 57,164 | 41,574 |
| 56 | 0,78 | — | — | 17,95 | 81,27 | —2,6 | 66,321 | 57,164 | 41,574 |
| 57 | 2,03 | 0,88 | — | 16,76 | 80,33 | —0,7 | 67,135 | 80,440 | 56,502 |
| 58 | 2,01 | 0,14 | — | 16,55 | 81,30 | —1,0 | 67,181 | 90,201 | 65,601 |
| 59 | 0,91 | — | — | 19,70 | 79,39 | —2,5 | 66,245 | 58,313 | 42,409 |

| Vers.-Nummer. | Ausgeath- meter Stickstoff. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. | Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen. | | Versuchs- dauer | | Tempe- ratur °C. |
|---------------|-----------------------------------|---|---|---|------------------------------|--------------------|----|---------------------|
| | Grammen | Verhältnisse | | des ganzen Thiers | auf 1 Kilogr. des Thiers. | St. | M. | |
| 44 | 0,931 | 0,913 | 0,0109 | 1,354 | 1,058 | 63 | 5 | 19° |
| 45 | 0,466 | 0,967 | 0,0039 | 1,353 | 1,057 | 87 | — | 23° |
| 46 | 0,290 | 0,749 | 0,0055 | 2,148 | 1,063 | 24 | 40 | 7° |
| 47 | 0,187 | 0,874 | 0,0022 | 1,870 | 0,935 | 46 | 30 | 9° |
| 48 | 1,024 | 0,998 | 0,0117 | 1,659 | 1,084 | 52 | 30 | 14° |
| 49 | 0,455 | 0,986 | 0,0053 | 1,643 | 1,067 | 51 | 45 | 19° |
| 50 | 0,948 | 1,024 | 0,0108 | 1,775 | 1,109 | 49 | 15 | 15° |
| 51* | —1,937 | 0,707 | —0,031 | 1,269 | 0,846 | 49 | 10 | 23° |
| 52* | —1,521 | 0,767 | —0,0185 | 1,766 | 1,070 | 46 | 30 | 20° |
| 53 | 0,556 | 0,782 | 0,0066 | 1,512 | 1,440 | 55 | 15 | 20° |
| 54* | —0,493 | 0,639 | —0,0098 | 1,044 | 1,100 | 62 | — | 21° |
| 55* | —0,030 | 0,636 | —0,0004 | 1,332 | 1,480 | 63 | 45 | 20° |
| 56 | 0,906 | 0,627 | 0,0137 | 1,482 | 1,593 | 44 | 15 | 20° |
| 57 | 0,553 | 0,871 | 0,0082 | 1,428 | 1,434 | 47 | — | 22° |
| 58 | 1,003 | 0,976 | 0,0149 | 1,485 | 1,494 | 45 | 15 | 19° |
| 59 | 0,013 | 0,640 | 0,0002 | 1,047 | 1,177 | 63 | 15 | 19° |

*) In den mit * bezeichneten Versuchen fand keine Ausathmung, sondern eine Absorption von Stickstoff statt.

**) In V. 55 finden sich in den Originalzahlen einige Fehler. d. R.

Bemerkungen. *Versuch 44.* Huhn A; 1280 Grm. schwer, mit Hafer gefüttert. Bekommt in die Glocke 135 Grm. Hafer und 360 Grm. Wasser; beides wird fast ganz verzehrt. *V. 45.* Dasselbe Huhn A; mit Hafer gefüttert. Erhält 330 Grm. Hafer und 265 Grm. Wasser in die Glocke; beides wird vollständig verzehrt. Gewicht des Thiers 1280 Grm. *V. 46.* Altes Huhn B; 2020 Grm. schwer, mit Hafer gefüttert. Erhält 255 Grm. Hafer und 250 Grm. Wasser mit, die es ganz verzehrt. Durch einen Zufall blieb die Maschine in der Nacht stille stehen und am anderen Morgen fand man das Thier fast erstickt. Man brachte sogleich die Maschine in Bewegung und das Huhn erholte sich schnell wieder, nachdem die Luft durch das Spiel des Apparates gereinigt war. Beim Herausnehmen aus der Glocke schien es nicht unwohl zu seyn. *V. 47.* Dasselbe Huhn B; man ließ es 8 Tage bei der gewöhnlichen Fütterung, worauf es von Neuem dem Versuch unterworfen wurde. Vor dem Versuch nahm es etwa 220 Grm. Hafer und 150 C. C. M. Wasser zu sich. *V. 48.* Huhn C, mit Hafer gefüttert. Erhält in die Glocke Hafer und Wasser mit. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1506,7, nach demselben 1554,5; Zunahme 47,8 Grm. *V. 49.* Dasselbe Huhn C, mit Hafer gefüttert; erhält in der Glocke Hafer und Wasser. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1530, nach demselben 1563; Zunahme 33 Grm. *V. 50.* Dasselbe Huhn C mit Hafer gefüttert; bekommt Hafer und Wasser in die Glocke. Gewicht vor dem Versuch 1623,5, nach demselben 1597,0; Abnahme 26,5 Grm. *V. 51.* Dasselbe Huhn C war nach Beendigung des vorhergehenden Versuchs 30 Stunden lang ohne Futter geblieben, man bringt es in die Glocke, ohne ihm zu fressen zu geben. Gewicht des Thieres vor dem Versuch 1599, nach demselben 1427; Abnahme 172 Grm. Beim Herausnehmen aus dem Apparat war das Huhn sehr matt und konnte sich kaum auf den Füßen halten. Man fütterte es mit Fleisch in kleinen Portionen. Den folgenden Tag war es vollkommen wiederhergestellt; es wurde noch 2 Tage lang mit Fleisch gefüttert, um es zu *V. 52* vorzubereiten. *V. 52.* Dasselbe Huhn C, erhält gekochtes Fleisch in die Glocke mit, welches es zum Theil frisst. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1699, nach demselben 1588; Abnahme 111 Grm. *V. 53.* Junges Huhn D, mit Korn gefüttert. Gewicht vor dem Versuch 1021, nach demselben 1081; Zunahme 60 Grm. *V. 54.* Dasselbe Huhn D, nüchtern seit 24 Stunden. Erhält kein Futter in die Glocke mit. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1030, nach demselben 875; Abnahme 155 Grm. *V. 55.* Dasselbe Huhn D; es war nach *V. 54* während mehrerer Tage mit Fleisch gefüttert worden, hierauf erhielt es gekochtes Fleisch in die Glocke mit. Gewicht vor dem Versuch 968, nach demselben 864; Abnahme 104 Grm. *V. 56.* Dasselbe Huhn D blieb 2 Tage lang bei Fleischnahrung; man brachte es mit 112 Grm. Fleisch, wovon es 91 Grm. verzehrte, in die Glocke. Es wog vor dem Versuch 951, nach demselben 916; Abnahme 35 Grm. *V. 57.* Dasselbe Huhn D wird einige Tage mit Korn gefüttert, und hierauf mit Wasser und Hafer in die

Glocke gebracht; es verzehrt 112 Grm. Hafer. Gewicht vor dem Versuch 981, nach demselben 1010; Zunahme 29 Grm. V. 58. Dasselbe Huhn D wird 2 Tage lang mit Brod ernährt und nebst Brod und Wasser in den Apparat gebracht. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1015, nach demselben 972; Abnahme 43 Grm. V. 59. Dasselbe Huhn D, nüchtern. Nach Beendigung von V. 58 blieb es 24 Stunden ohne Futter und wurde so in die Glocke gebracht. Beim Herausnehmen aus der Glocke ist es sehr matt und kann sich kaum auf den Beinen halten. Nach einigen Tagen ist es vollkommen wiederhergestellt. Gewicht vor dem Versuch 927, nach demselben 851; Abnahme 76 Grm.

In den Versuchen 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 53, 57, bei welchen die Hühner mit Körnern gefüttert wurden, fand stets eine Ausathmung von Stickstoff statt, welche im Mittel 0,0075 auf 1 Gew.-Thl. verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältniß zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch, schwankte innerhalb weiterer Grenzen als bei den Säugethieren, wenn sie einerlei Futter erhielten, beobachtet wurde. Im Allgemeinen ist dieß Verhältniß bei den Thieren, welche am meisten fressen, am größten. Der Sauerstoffverbrauch pr. Stunde und für 1 Kilogramm des Thieres beträgt am meisten bei Huhn D, das leichter wiegt und viel jünger als die anderen ist.

In V. 46 war das Huhn auch mit Körnern gefüttert worden, aber beinahe erstickt. Dieser Umstand ist vielleicht die Ursache, daß die Menge von Sauerstoff, welche in der Kohlensäure wieder erhalten wurde, verhältnißmäßig so gering ausfiel. In V. 58 war das Huhn D mit Brod gefüttert; seine Respiration zeigte nahezu dieselben Verhältnisse, wie V. 53 und 57, in welchen das nämliche Huhn mit Hafer gefüttert wurde. Die Entwicklung von Stickstoff war beinahe gleich groß; der Sauerstoffverbrauch in einer Stunde war etwas größer und 97,6 pC. Sauerstoff wurden in der Kohlensäure wieder erhalten; dieß ist weit mehr als in V. 53 und 57.

Die Versuche 51, 54 und 59 wurden mit Thieren in nüchternem Zustande angestellt. In V. 59 fand noch eine Stickstoff-

entwicklung statt, die aber äußerst gering ist und innerhalb der Fehlergrenzen liegt. In den beiden anderen Fällen fand dagegen eine beträchtliche *Absorption von Stickstoff* statt; sie war namentlich sehr groß in V. 51, in welchem sie 0,031 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältniß zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs und der ganzen Sauerstoffmenge war in diesen Versuchen weit geringer, als wenn die Thiere mit Körnern gefüttert wurden. Auch der Sauerstoffverbrauch war bei den nüchternen Thieren geringer: so verzehrte das Huhn C nüchtern nur 1,269 Grm. Sauerstoff, dagegen 1,692 Grm., wenn es mit Körnern gefüttert wurde. Das Huhn D verbrauchte nüchtern 1,045 Grm., bei Fütterung mit Körnern 1,470 Grm. Sauerstoff.

Die Versuche 52, 55 und 56 wurden mit Hühnern angestellt, welchen man Fleisch zu fressen gab. In V. 52 beobachtete man eine *ansehnliche Absorption* von Stickstoff; sie erhebt sich auf 0,0185 von dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs. Auch in V. 54, mit demselben Huhn D, bemerkt man eine Absorption von Stickstoff, die aber äußerst gering ist und innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. In V. 56 fand endlich eine so beträchtliche Ausathmung von Stickstoff statt, wie im Falle das Thier mit Körnern gefüttert wurde. Es ist gut zu bemerken, daß das Huhn C (V. 51) während seines nüchternen Zustandes eine sehr ansehnliche Absorption von Stickstoff verursacht hatte, während bei Huhn D (V. 54) man eine weit geringere Absorption von Stickstoff beobachtete.

Die Versuche 51, 54 und 52, 55, 56 scheinen zu zeigen, daß bei der Respiration der Hühner im nüchternen Zustande im Allgemeinen eine Absorption von Stickstoff stattfindet, welche sich bis auf 0,03 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs belaufen kann; daß ferner, wenn die Hühner hierauf Fleischkost erhalten, die Stickstoffabsorption noch einige Zeit anhält, wahrscheinlich bis das Thier sich an die neue Kost gewöhnt hat; man

beobachtet hierauf wieder eine Ausathmung von Stickstoff, wie bei der gewöhnlichen Fütterung.

Das Verhältniß zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff ist in diesen Versuchen weit geringer, als bei denselben Thieren bei Körnernahrung beobachtet wurde, und merklich eben so groß, wie bei den nüchternen Thieren. Dieses Resultat darf nicht überraschen; denn das nüchterne Thier liefert zur Unterhaltung der Respiration nur seine eigene Substanz, welche von derselben Natur, wie das Fleisch ist, womit es gefüttert wird. Der Verbrauch an Sauerstoff in je einer Stunde war in diesen Versuchen merklich derselbe, mochten die Thiere nach Belieben Körner oder Fleisch fressen.

II. *Versuche mit Enten.* Wir glaubten, kein Thier würde sich besser zu dem Studium der Veränderungen, welche die Respiration bei verschiedener Nahrung erleidet, eignen, als die Enten, weil man dieselben so leicht mit jedem beliebigen Futter stopfen kann. Das von uns gewählte Thier war ein einjähriger Enterich von gutem Aussehen; er zeigte sich aber sehr wild und weigerte sich sogar zu fressen. Wir wurden genöthigt, ihm jeden Tag die Nahrung einzustopfen, weil er Nichts freiwillig nahm. Er wurde fünfmal nach verschiedener Fütterung in die Glocke gebracht, nahm dabei aber sichtbar ab und starb einige Tage nach dem fünften Versuch, ohne die ihm darge-reichte Nahrung zu berühren. Man versicherte uns, daß dieser Fall häufig sey bei jungen Enterichen, die man, von ihrer Brut getrennt, einsam in Behälter bringe, ohne weiter ihr gewöhnliches Futter zu ändern. Wie dem auch sey, die mitzutheilenden Versuche beziehen sich nicht auf einen Enterich in normalem Zustande; das Thier war sichtbar leidend und wurde in dem Maasse, als man es zu neuen Versuchen gebrauchte, immer kränker.

| Versuchs- Nummer. | Zusammensetzung der Luft am Ende des Versuchs. | | | | Verbrauchter Sauerstoff | Erzeugte Kohlensäure. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. |
|----------------------|---|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|--------------------------|--|
| | Kohlen- säure | Wasser- stoff | Sauer- stoff | Stick- stoff | Grammen | Grammen | Grammen |
| 60 | 0,74 | — | 20,14 | 79,12 | 64,196 | 78,786 | 57,299 |
| 61 | 0,65 | — | 21,72 | 77,63 | 47,772 | 50,342 | 36,612 |
| 62 | 0,60 | — | 21,76 | 77,64 | 64,487 | 61,478 | 44,711 |
| 63 | 1,47 | 0,82 | 19,49 | 78,22 | 65,439 | 66,374 | 48,272 |
| 64 | 0,72 | — | 21,80 | 77,48 | 63,438 | 54,392 | 39,558 |

| Versuchs- Nummer. | Absorbirter Stickstoff. | Sauerstoff in der Koh- lensäure. | Auf 1 Gew.-Thl. verbrauchten Sauerstoff absorbirter Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | | Versuchs- dauer. | |
|----------------------|----------------------------|--|---|--|-----------------------------|---------------------|----|
| | Grammen | Verhältniß | | des ganzen Thiers. | auf 1 Kilogr. des Thiers | St. | M. |
| 60 | 0,000 | 0,892 | 0,000 | 2,568 | 1,850 | 25 | — |
| 61 | 0,674 | 0,776 | 0,0141 | 2,011 | 1,474 | 23 | 45 |
| 62 | 0,711 | 0,693 | 0,0110 | 1,686 | 1,382 | 18 | 15 |
| 63 | 0,425 | 0,738 | 0,0065 | 2,617 | 1,882 | 25 | — |
| 64 | 0,788 | 0,623 | 0,0124 | 1,726 | 1,527 | 20 | 45 |

Bemerkungen. Versuch 60. Enterich, mit Brod, Hafer und Wasser gefüttert. Gewicht vor dem Versuch 1458, nach demselben 1307; Verlust 151 Grm. V. 61. Derselbe Enterich wurde mit Stärkmehl und Wasser gestopft; man bringt ihn 36 Stunden nach dem vorhergehenden Versuch in die Glocke; zuvor läßt man ihn eine neue Menge von Stärkmehl verschlingen. Die reichlich abgehenden Excremente enthalten noch viel unverändertes Stärkmehl. Gewicht vor dem Versuch 1448, nach demselben 1280; Abnahme 168 Grm. V. 62. Derselbe Enterich, nüchtern. Nach Beendigung von V. 61 blieb das Thier 30 Stunden ohne Futter, und hatte mithin seit 54 Stunden nicht gefressen. Gewicht vor dem Versuch 1265, nach demselben 1175; Abnahme 90 Grm. V. 63. Derselbe Enterich wurde zwei Tage lang mit Fleisch gestopft und nach einer tüchtigen Mahlzeit in den Apparat gebracht. Gewicht vor dem Versuch 1426, nach demselben 1356; Abnahme 70 Grm. V. 64. Derselbe Enterich wurde während zwei Tagen mit Hammelfett gestopft; bevor man ihn in den Apparat bringt, läßt man ihn eine neue Menge davon verschlingen. Das Thier scheint sehr leidend, beim Herausnehmen aus der Glocke gibt man ihm sein gewöhnliches Futter; es weigert sich zu fressen und stirbt einige Tage später. Gewicht vor dem Versuch 1133 Grm.

In Versuch 60, bei welchem der Enterich mit Brod, Hafer und Wasser gestopft worden war, ist das Verhältniß zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ver-

brauchten Sauerstoff gleich 0,892, mithin eben so groß, wie wir es bei einigen Hühnern bei ähnlichem Futter gefunden haben. Das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs betrug 2,568 Grm., folglich beträchtlich mehr als bei Hühnern von etwa dem gleichen Gewicht. In V. 61 war die Ente mit Kartoffelstärkmehl gestopft worden. Es fand eine ansehnliche Absorption von Stickstoff statt; der in der Kohlensäure wieder erhaltene Theil des verzehrten Sauerstoffs ist 0,776, mithin weit geringer als in V. 60; endlich ist das Gewicht des in einer Stunde verzehrten Sauerstoffs weit geringer, nämlich nur 2,011 Grm.

In V. 69 hatte die Ente seit 54 Stunden nichts gefressen. Auch hier fand eine Absorption von Stickstoff statt; das Verhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem ganzen Sauerstoffverbrauch ist weit geringer als in V. 61, nämlich nur 0,693; dieser Werth nähert sich dem bei den Hühnern in nüchternem Zustande gefundenen. Der Sauerstoffverbrauch betrug stündlich nur 1,686 Grm.

III. *Versuche mit kleinen Vögeln.* Die folgenden Versuche wurden mit dem kleinen Apparat Taf. II, Fig. 2, der Seite 117 beschrieben wurde, angestellt. Das zum Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs bestimmte Gas war in einer Pipette enthalten, aus welcher es durch eine concentrirte Chlorcalciumlösung verdrängt wurde.

| Versuchs- Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | Unter- schied des Drucks. | Verbrauchter Sauerstoff. | Erzeugte Kohlensäure. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. |
|----------------------|---|-----------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| | Kohlen- säure. | Sauer- stoff | Stick- stoff | MM. | Grammen | Grammen | |
| 65 | 2,13 | 7,39 | 90,48 | — 1,1 | 2,051 | 2,140 | 1,556 |
| 66 | 0,61 | 19,50 | 79,89 | — | 1,926 | 1,829 | 1,330 |
| 67 | 0,77 | 20,21 | 79,02 | 0,0 | 1,937 | 2,122 | 1,543 |
| 68 | 0,59 | 19,27 | 80,14 | — | 1,919 | 2,098 | 1,526 |
| 69 | 1,00 | 18,90 | 80,10 | — | 1,968 | 1,961 | 1,426 |

| Vers.-Nummer. | Ausgeath- meter Stickstoff. | Sauerstoff in der Koh- lensäure. | Auf 1 G. - Thl. verbrauchten Sauerstoff entwickelter Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | | Versuchs- dauer. | | Tempe- ratur C. |
|---------------|-----------------------------------|--|--|--|-----------------------------|---------------------|----|--------------------|
| | Grammen | Verhältnisse | | des ganzen Thiers. | auf 1 Kilogr. des Thiers | St. | M. | |
| 65 | 0,082 | 0,760 | 0,040 | 0,325 | 13,000 | 6 | 20 | 17° |
| 66 | 0,006 | 0,690 | 0,0032 | 0,244 | 9,742 | 7 | 55 | — |
| 67 | 0,000 | 0,796 | 0,000 | 0,314 | 10,974 | 6 | 10 | 17° |
| 68 | 0,018 | 0,795 | 0,0093 | 0,211 | 9,595 | 9 | 6 | 18° |
| 69 | 0,008 | 0,724 | 0,0040 | 0,246 | 14,057 | 8 | — | 16°,2 |

Bemerkungen. Versuch 65. Grünfink, 25 Grm. schwer (25. October). V. 66. Derselbe Grünfink, 25 Grm. schwer (4. November). V. 67. Kreuzschnabel 28,6 Grm. schwer (1. November). V. 68. Sper-
hag, 22 Grm. schwer. V. 69. Junger Grünfink, 17,5 Grm, (19. November).

Die Versuche mit den kleinen Vögeln wurden während des Novembers angestellt; trotzdem beobachtete man bei allen eine Entwicklung von Stickstoff. In V. 65 war dieselbe bedeutender als wir bis dahin gefunden, indem der ausgeathmete Stickstoff 4 pC. von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug.

Das Verhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauer-
stoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff schwankt zwischen 0,7 bis 0,8. Die genaue Bestimmung dieses Verhältnisses in normalem Zustand ist bei den kleinen Vögeln sehr schwierig; die Vögel, mit welchen wir unsere Versuche anstellten, waren scheu und fraßen nicht, wie im Zustande der Freiheit.

Wir haben diese Versuche hauptsächlich in der Absicht angestellt, um die Menge des von gleichen Gewichten dieser Thiere und größerer Vögel (Hühner z. B.) verzehrten Sauer-
stoffs vergleichen zu können. Wir finden nun hier eine sehr merkwürdige Thatsache: während die Hühner in einer Stunde, auf 1 Kilogramm des Thieres berechnet, 1 bis 1,6 Grm. Sauer-
stoff verzehren, verbrauchen die kleinen Thiere 9,6—14,1 Grm., oder: *fast zehnmal größere Mengen*. Man sieht leicht ein, daß es so seyn muß, damit diese kleinen Thiere die gleiche Temperatur erhalten können, wie die größeren Vögel; die Abkühlung dieser kleinen Thiere ist der Kleinheit ihrer Masse halber weit beträchtlicher.

• *Versuche mit Amphibien.*

I. *Versuche mit Fröschen und Erdsalamandern.* In dem Apparate Tafel II, Fig. 2 haben wir eine ziemlich große Anzahl von Versuchen über die Respiration der Frösche angestellt. Wir operirten bald mit gesunden Fröschen, bald mit solchen, deren Lungen ausgenommen waren, wobei soviel als möglich Blutverlust, welcher die Resultate beeinträchtigen konnte, vermieden wurde. H. Bernard, dessen Gewandtheit alle Physiologen kennen, vollzog diese Operation an den Fröschen eine Stunde bevor wir sie in den Apparat brachten.

| Versuchs- Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | Unterschied des Drucks. | Verbrauchter Sauerstoff | Erzeugte Kohlen- säure. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. |
|----------------------|---|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| | Kohlen- säure | Sauer- stoff | Stick- stoff | | | | |
| | | | | MM. | Grammen | Grammen | Grammen |
| 70 | 0,18 | 20,81 | 79,01 | — | 0,547 | 0,548 | 0,398 |
| 71 | 0,22 | 21,50 | 78,28 | 0,0 | 0,179 | 0,172 | 0,125 |
| 72 | 0,23 | 19,89 | 79,88 | — | 0,187 | 0,203 | 0,1476 |
| 73 | 0,32 | 19,80 | 79,88 | 0,0 | 0,184 | 0,190 | 0,138 |
| 74 | 0,30 | 19,63 | 80,05 | — 3,2 | 0,174 | 0,183 | 0,133 |
| 75 | 0,26 | 19,82 | 79,92 | 0,0 | 0,1763 | 0,1720 | 0,1251 |
| 76 | 0,23 | 19,70 | 80,07 | — 1,5 | 0,171 | 0,187 | 0,136 |
| 77 | 0,27 | 20,50 | 79,23 | 1,4 | 0,361 | 0,408 | 0,297 |

| Vers.- Nummer. | Entbundener Stickstoff. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. | Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | | Versuchs- dauer. | | Tempe- ratur C. |
|----------------|----------------------------|---|---|--|-----------------------------|---------------------|----|--------------------|
| | | | | im Ganzen | auf 1 Kilogr. der Thiere | St. | M. | |
| 70* | — 0,0005 | 0,729 | 0,0009 | 0,0181 | 0,063 | 30 | 10 | 15° |
| 71* | — 0,0035 | 0,698 | 0,0020 | 0,0205 | 0,089 | 8 | 45 | 16°,6 |
| 72 | 0,000 | 0,786 | 0,0000 | 0,025 | 0,103 | 7 | 35 | — |
| 73 | 0,002 | 0,750 | 0,0108 | 0,0134 | 0,105 | 13 | 40 | 19° |
| 74 | 0,0024 | 0,765 | 0,013 | 0,0087 | 0,047 | 20 | — | 17° |
| 75 | 0,0009 | 0,709 | 0,0051 | 0,0088 | 0,063 | 20 | — | 17° |
| 76 | 0,0018 | 0,795 | 0,0105 | 0,0075 | 0,066 | 22 | 40 | 21° |
| 77 | 0,000 | 0,824 | 0,000 | 0,016 | 0,085 | 23 | 10 | 18°,4 |

*) In den mit * bezeichneten Versuchen wurde eine Absorption von Stickstoff beobachtet.

Bemerkungen. Versuch 70. Fünf Frösche, 287 Grm. schwer. V. 71. Fünf Frösche, 230 Grm. schwer. V. 72. Vier Frösche, 243 Grm. schwer. V. 73. Zwei Frösche, 127,5 Grm. schwer. V. 74. Zwei Frösche, 185 Grm. schwer, welchen man die Lungen ausgenommen hat. Sie leben beide beim Herausnehmen aus dem Apparat. V. 75. Zwei Frösche, 140 Grm. schwer. V. 76. Zwei Frösche, 115 Grm. schwer, ohne Lungen. V. 77. Neun Salamander, 189 Grm. schwer (13. October).

In den Versuchen mit Fröschen beobachten wir bald eine schwache Entwicklung, bald eine geringe Absorption von Stickstoff; es ist übrigens kaum dafür zu bürgen, weil man hier mit sehr kleinen Gasmengen operirt, wobei man nicht dieselbe Genauigkeit erwarten darf, wie bei den Versuchen mit Thieren von kräftiger Respiration.

Das Verhältniß zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff zu dem verbrauchten Sauerstoff schwankte zwischen 0,7—0,8; es war für die Frösche mit Lungen dasselbe wie für Frösche ohne Lungen.

Das Gewicht des in einer Stunde von 1 Kilogramm der Thiere verzehrten Sauerstoffs war selbst bei den gesunden Fröschen sehr schwankend. Wahrscheinlich ist die Respiration dieser Thiere sehr unregelmäßig und hängt viel von der Zeit ab, welche zwischen dem Momente ihres Fanges und der Anstellung des Versuchs verflossen ist, denn sie nehmen gefangen keine Nahrung. Es ist auch anzunehmen, daß ihre Respiration in den verschiedenen Jahreszeiten sich nicht gleich bleibt. Die Respiration der Frösche ohne Lungen war nahezu ebenso thätig, wie die der gesunden Frösche, und die Verhältnisse der eingeathmeten und ausgeathmeten Gase blieben merklich die nämlichen. Dieses Resultat läßt annehmen, daß die Respiration der Frösche vorzugsweise durch die Haut stattfindet, eine Ansicht, welche schon mehrere Physiologen, gestützt auf andere Versuche, aufgestellt haben.

Die Respiration der Salamander zeigt die größte Analogie mit der Respiration der Frösche; die in gleichen Zeiten ver-

zehrte Sauerstoffmenge ist nahezu die nämliche. Das Verhältniß zwischen dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs und dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff wurde bei den Salamandern etwas größer als bei den Fröschen gefunden.

II. *Versuche mit Eidechsen.* Wir haben einige Versuche über die Respiration der grünen Eidechse in dem kleinen Apparat (Taf. II, Fig. 2) angestellt. Wir erhielten dieselben im März von einem jungen Naturforscher, Hn. Bodement, welcher sich seit längerer Zeit mit Untersuchungen über die Entwicklung der Thiere beschäftigt. Sie waren noch erstarrt als wir sie erhielten, erwachten aber leicht, wenn man sie in die Sonne brachte. Der erste Versuch wurde den 21. März mit vollkommen erstarrten Eidechsen begonnen; sie erwachten nicht während der ganzen Dauer des Versuchs. Im zweiten Versuch waren die Thiere nicht vollkommen erstarrt, sie öffneten häufig die Augen und bewegten sich, wenn man sie anrührte. Der dritte Versuch wurde endlich den 15. Mai mit Thieren angestellt, die seit etwa einem Monat wach und mit Milch ernährt waren; sie waren sehr munter, besonders wenn man sie in die Sonne brachte.

| Versuchs- Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | Unterschied des Drucks. | Verzehrter Sauerstoff. | Erzeugte Kohlensäure. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. | |
|----------------------|---|------------------|------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|--|--|
| | Kohlen- säure | Sauer- stoff. | Stick- stoff. | MM. | Grammen | Grammen | Grammen | |
| 78 | 0,00 | 11,75 | 88,25 | — 1,15 | 0,2338 | 0,2358 | 0,1715 | |
| 79 | 0,00 | 18,20 | 81,80 | — 15,9 | 0,194 | 0,192 | 0,139 | |
| 80 | 0,16 | 19,00 | 80,84 | — 8,76 | 0,352 | 0,364 | 0,264 | |

| Vers.-Nummer. | Entbundener Stickstoff. | Sauerstoff in der Kohlen- säure. | Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | | Versuchs- dauer. | | Tempe- ratur C. |
|---------------|----------------------------|--|---|--|--------------------|---------------------|----|--------------------|
| | Grammen | Verhältniß | | im Ganzen | auf 1 Kilogramm | St. | M. | |
| 78 | 0,0545 | 0,733 | 0,233 | 0,001685 | 0,0246 | 138 | 45 | 7°,3 |
| 79 | 0,0057 | 0,717 | 0,0295 | 0,00271 | 0,0646 | 71 | 30 | 14°,8 |
| 80 | 0,0046 | 0,752 | 0,0130 | 0,0119 | 0,1916 | 29 | 40 | 23°,4 |

Bemerkungen. V. 78. Drei erstarnte Eidechsen, 68,5 Grm. schwer. V. 79. Zwei Eidechsen, 42 Grm. schwer. V. 80. Drei Eidechsen, 62 Grm. schwer. (15. Mai).

In V. 78 wurde eine enorme Stickstoffentwicklung beobachtet, welche 23 pC. des verzehrten Sauerstoffs betrug. Wir wagen es nicht, zu behaupten, daß dieses nicht von einem Fehler im Versuch abhängt, der sich um so leichter einstellen konnte, da derselbe sechs ganze Tage bei geringem Sauerstoffverbrauch dauerte. Leider konnten wir ihn nicht wiederholen, da die Jahreszeit zu weit vorgerückt war, so daß wir keine erstarnten Eidechsen uns verschaffen konnten. In V. 79 und 80 war die Stickstoffentwicklung gering. Das Verhältniß zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs und dem ganzen Sauerstoffverbrauch war in allen Versuchen merklich dasselbe. Die von den erstarnten Eidechsen verbrauchte Sauerstoffmenge war achtmal geringer, als bei den vollkommen erwachten. Auf gleiche Gewichte berechnet verzehren die Eidechsen zwei- bis dreimal mehr Sauerstoff als die Frösche.

Versuche über die Respiration der Insecten etc.

Unsere Versuche wurden in dem kleinen Apparate Taf. II, Fig. 2 mit Maikäfern, Seidenraupen und ihren Larven, sowie mit Regenwürmern angestellt.

Wir hatten uns vorgenommen, die Respiration der Seidenwürmer in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung genau zu untersuchen. H. Péligré, welcher sich mit der chemischen Untersuchung über die Ernährung und Entwicklung dieser Thiere beschäftigte, hatte uns einen Theil seiner Zucht übergeben. Leider trat mitten in unseren Versuchen (Juli 1848) eine sehr bedeutende Sterblichkeit plötzlich unter diesen Thieren ein: die meisten derjenigen, welche wir erhielten, starben plötzlich; dasselbe war mit denen der Fall, welche H. Péligré für seine eigenen Untersuchungen bestimmt hatte,

Die Respiration der Larven fand äußerst langsam statt, so daß wir es nicht für nöthig hielten, ihnen zum Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs neuen zu liefern; wir haben den zur Absorption der Kohlensäure dienenden Apparat weggelassen und uns mit der Analyse der Luft begnügt, in welcher die Larven während einiger Stunden verweilt hatten.

| Vers.-Nummer. | Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs. | | | Verzehrter Sauerstoff. | Erzeugte Kohlensäure. | Sauerstoff in der Kohlensäure. | Aus- oder eingeathmeter Stickstoff. | Verhältniß dieses Stickstoffs zum Sauerstoffverbrauch. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen. |
|---------------|--|------------|------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| | Kohlensäure | Sauerstoff | Stickstoff | Grammen | Grammen | Grammen | Grammen | | |
| 81 | 0,33 | 20,59 | 79,08 | 0,351 | 0,382 | 0,278 | + 0,0023 | 0,0066 | 0,0434 |
| 82 | 0,15 | 20,28 | 79,57 | 0,178 | 0,202 | 0,147 | + 0,0017 | 0,0095 | 0,0356 |
| 83 | 5,89 | 16,10 | 78,01 | 0,202 | 0,220 | 0,160 | — 0,0020 | 0,010 | 0,0357 |
| 84 | 4,10 | 16,51 | 79,39 | 0,201 | 0,225 | 0,163 | + 0,0003 | 0,0014 | 0,0268 |
| 85 | 7,95 | 14,42 | 77,63 | 0,203 | 0,207 | 0,150 | — 0,0027 | 0,0133 | 0,0468 |
| 86 | 6,31 | 15,62 | 78,07 | 0,197 | 0,209 | 0,152 | — 0,0024 | 0,0121 | — |
| 87 | 13,58 | 1,16 | 85,26 | 0,033 | 0,029 | 0,021 | + 0,0002 | 0,0075 | 0,0051 |
| 88 | 0,32 | 19,49 | 79,84 | 0,352 | 0,375 | 0,273 | + 0,0024 | 0,0068 | 0,01135 |

Bemerkungen. V. 81. Vierzig Maikäfer, 40,3 Grm. schwer. Versuchsdauer 8 St. 5 M. V. 82. Sieben und dreißig Maikäfer, 37 Grm. schwer. Versuchsdauer 5 St. V. 83. Achtzehn Seidenwürmer, im Begriffe sich einzuspinnen, 42,5 Grm. schwer. Versuchsdauer 5 St. 40 M. V. 84. Achtzehn Seidenwürmer, 39 Grm., im Begriff sich einzuspinnen. Versuchsdauer 7 St. 50 M. V. 85. Zwei und vierzig Seidenwürmer (im dritten Alter), 40 Grm. schwer. Versuchsdauer 4 St. 20 M. V. 86. Ein und vierzig Seidenwürmer, 40 Grm. schwer. Versuchsdauer 5 St. 20 M. Zu Ende des Versuchs findet man 20 von ihnen todt (den 17. Juli 1847). Eine ähnliche Sterblichkeit fand an diesem Tage bei den nicht zum Versuch benutzten Seidenwürmern statt. V. 87. Fünf Larven von Seidenraupen, 21 Grm. schwer. Versuchsdauer 6 St. 30 M. Hierbei fand eine Depression des Quecksilbers von 48,0 MM. statt. V. 88. Regenwürmer, 112 Grm. schwer. Versuchsdauer 3 St. 5 M. Aufser den in der Tabelle angeführten Gasen enthielt die Luft zu Ende des Versuchs noch in 100 Thln. 0,20 Wasserstoff und 0,15 Sumpfgas.

In den beiden Versuchen mit den Maikäfern wurde eine geringe Stickstoffentwicklung beobachtet. Das Verhältniß zwischen der Menge des Sauerstoffs in der Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff war in V. 81 : 0,791; in V. 82 : 0,825

und das Gewicht des in je einer Stunde von 1 Kilogramm der Insecten verzehrten Sauerstoffs betrug in V. 81 : 1,076 Grm., in V. 82 0,962 Grm. Die Respiration der Maikäfer verzehrt demnach für gleiche Gewichte nahezu ebensoviel Sauerstoff, wie die der Kaninchen, Hunde oder Hühner.

In den Versuchen mit den Seidenwürmern wurde bald eine geringe Entwicklung, bald eine kleine Absorption von Stickstoff beobachtet, die aber innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt. Das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff ist :

| V. 83. | V. 84. | V. 85. | V. 86. | V. 87. |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,792 | 0,814 | 0,739 | 0,772 | 0,639, |

demnach geringer bei den Larven (V. 87) als bei den Raupen. Das Gewicht des in *einer* Stunde von 1 Kilogramm der Thiere verzehrten Sauerstoffs ist :

| V. 83. | V. 84. | V. 85. | V. 87. |
|--------|--------|--------|-------------|
| 0,840 | 0,687 | 1,170 | 0,1013 Grm. |

Dieser Verbrauch schwankt vermuthlich je nach den verschiedenen Epochen des Lebens dieser Thiere, denn man weiß, daß ihre Ernährung sehr verschieden ist. In allen Fällen ist sie für gleiche Gewichte bei den Raupen eben so groß, als bei den Säugethieren und den größeren Vögeln. Bei den Larven ist der Verbrauch an Sauerstoff nur etwa $\frac{1}{8}$ von dem der Raupen.

Die Respiration der Regenwürmer ist derjenigen der Frösche sehr ähnlich. Der Sauerstoffverbrauch und das Verhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs ist nahezu den bei letzteren Thieren beobachteten gleich.

Respiration der Thiere in einer an Sauerstoff sehr reichen Atmosphäre.

In unseren Vorversuchen (S. 257) haben wir mehrmals eine an Sauerstoff weit reichere Luft als die atmosphärische Luft angewandt. Die Thiere schienen von dem großen Verhältniß

an Sauerstoff keinen Nachtheil zu leiden; die Entwicklung von Stickstoff war dieselbe und der Sauerstoffverbrauch schien nicht merklich geändert zu werden. Wir beabsichtigten, die Respiration in dieser anomalen Atmosphäre mit größerer Sorgfalt zu untersuchen, besonders um zu erkennen, ob das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in der ausgeathmeten Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff sich ändere. Die Versuche wurden in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, nachdem die Luft in der Glocke, wie wir S. 262 beschrieben haben, zusammengesetzt worden war.

| Vers.- Nummer. | Zusammensetzung der Luft | | | | | | Unter- schied des Drucks. | Sauerstoff- verbrauch. | Erzeugte Kohlen- säure. |
|----------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| | zu Anfang | | | zu Ende des Versuchs. | | | | | |
| | Koh- lensä. | Sauer- stoff | Stick- stoff | Kohlen- säure | Sauer- stoff | Stick- stoff | | | |
| | | | | | | | MM. | Grammen | Grammen |
| 89 | 2,77 | 72,38 | 24,85 | 2,01 | 72,65 | 24,64* | + 5,7 | 80,338 | 115,470 |
| 90 | 2,00 | 46,63 | 51,37 | 2,25 | 45,17 | 52,58 | — 0,5 | 168,350 | 178,425 |
| 91 | 1,66 | 59,75 | 38,59 | 1,89 | 57,62 | 40,49 | — 17,0 | 147,454 | 152,359 |

| Vers.-Nummer. | Sauerstoff in der Kohlensäure. | Ausgeathmeter Stickstoff. | Sauerstoff in der Kohlensäure. | Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | | Versuchsdauer. | | Temperatur C. |
|---------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|---|---------------------------|----------------|----|---------------|
| | Grammen | Grammen | Verhältnisse | | des ganzen Thiers | auf 1 Kilogr. des Thiers. | St. | M. | |
| | | | | | | | | | |
| 89 | 83,978 | 0,123 | 1,045 | 0,0015 | 3,394 | 0,876 | 23 | 40 | 23° |
| 90 | 129,763 | 0,278 | 0,771 | 0,0016 | 8,016 | 1,248 | 21 | — | 20° |
| 91 | 110,806 | 0,436 | 0,751 | 0,0029 | 6,507 | 1,025 | 22 | 40 | 26° |

Bemerkungen. An der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung der Luft zu Anfang des Versuchs muß eine kleine Correction angebracht werden, weil die zur Analyse herausgenommene Luft nothwendig durch Sauerstoff aus den Pipetten N ersetzt werden mußte. V. 89. Kaninchen D (dasselbe wie in V. 22, 23, 24), ist seit mehreren Tagen mit Brod gefüttert. Erhält in die Glocke 150 Grm. Brod, die es fast ganz frisst. Gewicht vor dem Versuch 3860, nach demselben 3890; Zunahme 30 Grm. V. 90. Hund A (derselbe wie in V. 27, 28 und 29). Ist mit rohem Fleisch gefüttert. Gewicht desselben 6420 Grm. V. 91. Der nämliche Hund A, mit Fleisch gefüttert, 6350 Grm. schwer.

*) Hierzu kommen noch 0,70 pC. Wasserstoff.

Die Respiration des Kaninchens D in normaler Luft wurde schon in den Versuchen 22, 23 und 24 bestimmt. In V. 22 war es mit Möhren gefüttert, in V. 23 nüchtern, in V. 24 hatte es Brod gefressen. V. 89 wurde in einer an Sauerstoff weit reicheren Luft als die Atmosphäre angestellt, und zwar 36 Stunden nach V. 24. Wir haben demnach V. 24 und V. 89 zu vergleichen, indem in ihnen die Ernährung dieselbe war und nur sehr verschiedene Verhältnisse der eingeathmeten Luft stattfanden.

In beiden Versuchen fand eine schwache Ausathmung von Stickstoff statt, welche im Verhältniß zum verbrauchten Sauerstoff betrug: in V. 24 0,0033, in V. 89 0,0015 Grm. Der Sauerstoffverbrauch betrug pr. Stunde in V. 24 3,390, in V. 89 3,394 Grm. Er ist demnach *genau derselbe* und er wird durch die Zusammensetzung der Atmosphäre nicht beeinflusst. Das Verhältniß zwischen dem Gewicht des Sauerstoffs in der Kohlensäure und der verbrauchten Sauerstoffmenge ist in V. 24 0,997 und in V. 89 1,045 Grm.; dieses Verhältniß wurde demnach in der sauerstoffreicheren Atmosphäre etwas größer gefunden; es ist indessen wahrscheinlich, daß dies nicht von der Zusammensetzung der Luft herrührt, sondern vielmehr von dem Umstande, daß das Thier längere Zeit mit der stärkmehlreichen Nahrung gefüttert worden war.

Die Versuche 90 und 91 wurden mit dem Hunde A angestellt, welcher, wie in den Versuchen 27, 28 und 29, mit Fleisch gefüttert worden war. In allen diesen Versuchen fand eine Stickstoffentwicklung statt, welche indessen in der sauerstoffreicheren Atmosphäre nicht verschieden ist von derjenigen in atmosphärischer Luft.

Der Sauerstoffverbrauch betrug pr. Stunde in V. 27 7,440, V. 28 8,196, V. 29 6,893, V. 90 8,016, V. 91 6,507 Grm.; er schwankte demnach in beiden Fällen zwischen nahezu denselben Grenzen.

Vergleicht man endlich das Verhältniß des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem ganzen Sauerstoffverbrauch in diesen verschiedenen Umständen, so findet man es nahezu dasselbe.

Wir haben außerdem einen Versuch mit dem in V. 65 und 66 benutzten Grünling in einer Luft angestellt, welche 96 Sauerstoff und 4 Stickstoff enthielt. Dieser Versuch dauerte 5 Stunden; der Vogel empfand nicht die mindeste Beschwerde und die verschiedenen Verhältnisse der Respiration waren die nämlichen, wie in V. 65 und 66.

Wir können demnach aus diesen Versuchen schließen, daß *die Respiration der Thiere in keiner Weise durch die relative Menge von Sauerstoff, welche die eingeathmete Luft enthält, beeinflusst wird, vorausgesetzt, daß diese Menge zur Erhaltung des Lebens hinreichend sey. In einer Luft, welche zwei- oder dreimal mehr Sauerstoff enthält, als unsere Atmosphäre, fühlen die Thiere keine Beschwerde und die Respirationsproducte sind genau dieselben, wie wenn die Thiere in normaler Luft athmen.*

Versuche über die Perspiration der Thiere in einer Luft, in welcher der Stickstoff der Atmosphäre grossentheils durch Wasserstoff ersetzt ist.

Wir haben, um diese künstliche Luft zusammenzusetzen, einen Gasometer von etwa 120 Liter Inhalt mit einer Mischung von 79,0 Wasserstoff und 21,0 Sauerstoff gefüllt. Das Thier wurde in die Glocke gebracht und der Deckel *ef* (Taf. I, Fig. 2) an die untere Oeffnung *ab* gepaßt, ohne jedoch die Bolzen anzuziehen. Durch die Röhre *rr'* liefs man nun rasch das Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in die Glocke strömen; der Ueberschufs des Gases entwich durch die zwischen dem Deckel *ef* und der Oeffnung *ab* enthaltenen Spalten. Als nur noch ein kleiner Theil des Gasgemenges in dem Gasometer enthalten war, zog man die Bolzen des Deckels an und brachte

den Rest des Gases in die Glocke, so daß darin ein Ueberschuß an Druck stattfand. Man setzte jetzt die Kalipipetten in Bewegung und nahm mittelst des Manometers *a' b' c' d'* (Taf I, Fig. 1) etwas Gas in dem Momente heraus, in welchem das Manometer Gleichgewicht des Drucks mit dem der Atmosphäre anzeigte. Dieses Gas wurde analysirt und man nahm an, daß die Zusammensetzung desselben diejenige der Luft zu Anfang des Versuchs darstelle.

Man brachte indessen eine kleine Correction an, indem man darauf Rücksicht nahm, daß die zur Analyse entnommene Gasmenge durch eine entsprechende Menge von Sauerstoff aus den Sauerstoffpipetten ersetzt wurde. Hierauf wurde der Versuch auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

| Vers. - Nummer. | Zusammensetzung der Luft | | | | | | | | Unter- schied des Drucks. | Ver- braucher Sauer- stoff. |
|-----------------|--------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| | zu Anfang | | | | zu Ende des Versuchs. | | | | | |
| | Koh- lens. | Was- serstoff | Sauer- stoff | Stick- stoff | Koh- lens. | Wasser- stoff | Sauer- stoff | Stick- stoff | MM. | Grammen |
| 92 | 1,52 | 55,16 | 28,87 | 14,45 | 2,49 | 53,29 | 27,51 | 16,71 | + 3,9 | 83,112 |
| 93 | 1,48 | 57,05 | 28,59 | 12,88 | 2,68 | 56,35 | 27,61 | 13,36 | —0,7 | 82,087 |
| 94 | Spur | 77,03 | 21,86 | 1,11 | 0,37 | 75,82 | 21,57 | 2,24 | —0,4 | 0,1830 |

| Vers.-Nummer. | Erzeugte Kohlen- säure. | Sauerstoff in der Koh- lensäure. | Ausgeath- meter Stickstoff. | Ver- schwun- dener Wasser- stoff. | Sauer- stoff in der Kohlen- säure. | Auf 1 G.- Thl. ver- brauchten Sauerstoff entbun- dener Stickstoff. | Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen | |
|---------------|----------------------------|--|-----------------------------------|---|--|--|--|------------------------------|
| | Grammen | Grammen | Gram- men | Gram- men | Ver- hältniß | | des ganzen Thiers | auf 1 Kilogr. des Thiers. |
| | | | | | | | | |
| 92 | 115,682 | 84,132 | 1,073 | 0,0518 | 1,012 | 0,0129 | 4,023 | 1,032 |
| 93 | 86,994 | 63,268 | 0,202 | 0,0235 | 0,771 | 0,0024 | 7,636 | 1,320 |
| 94 | 0,2157 | 0,1568 | 0,0035 | — | 0,857 | 0,0200 | 0,035 | 0,126 |

Bemerkungen. *Versuch 92.* Kaninchen D, bei Brodnahrung. Erhält in die Glocke 126 Grm. Brod, die es ganz verzehrt. Versuchsdauer 20 St. 40 M. T. 22°. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 3927, nach demselben 3883; Abnahme 44 Grm. *V. 93.* Hund F, seit Beendigung von V. 38 14 Tage lang mit Fleisch gefüttert. Das Thier war wohl auf und spürte schon seit längerer Zeit keine Nachwehen von seiner früheren Behandlung. Versuchsdauer 10 St. 45 M. T. 22°. Gewicht vor dem Ver-

such 5845, nach demselben 5724; Abnahme 121 Grm. V. 94. Fünf Frösche, 280 Grm. schwer (November 1847). Dieser Versuch wurde in dem kleinen Apparat angestellt. Die Frösche waren beim Herausnehmen aus dem Apparat vollkommen munter und lebten noch lange Zeit darauf. Versuchsdauer 5 St. 13 M. T. 17°.

Das Kaninchen D war, bei Brodfütterung, nach einander zu dem Versuch 24 in normaler Luft, zu Versuch 89 in einer sauerstoffreichen Luft und endlich zu Versuch 92 in einer an Sauerstoff etwas reicheren Luft als die Atmosphäre, in welcher ein gröfser Theil des Stickstoffs durch Wasserstoff ersetzt war, benutzt worden. Das Verhältnifs zwischen dem ausgeathmeten Stickstoff und dem verzehrten Sauerstoff war :

in V. 24 0,0033, in V. 89 0,0015, in V. 92 0,0129 Grm.

Die Stickstoffentwicklung war demnach in letzterem Falle beträchtlich gröfser; es ist aber leicht möglich, und selbst wahrscheinlich, dafs der gröfsere Theil des ausgeathmeten Stickstoffs von atmosphärischer Luft herrührt, die sich in den verschiedenen Höhlungen des Thieres befand und welche allmählig durch das, die neue Luft bildende Gas ersetzt wurde. Der Sauerstoffverbrauch in *einer* Stunde auf *ein* Kilogramm des Thiers betrug :

in V. 24 3,390, in V. 89 3,394, in V. 92 4,023 Grm.

Der Sauerstoffverbrauch war demnach in letzterem Falle beträchtlich gröfser, was wir dem gröfseren Erkältungsvermögen des Wasserstoffgases zuschreiben zu können glauben; das Thier ist genöthigt, um seine normale Temperatur zu erhalten, kräftiger zu athmen, als in gewöhnlicher Luft. Das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff zu dem ganzen Sauerstoffverbrauch schwankte nur wenig in diesen drei Versuchen.

Der Versuch 93 wurde mit dem Hund F angestellt, welcher während der 14 Tage nach V. 38 mit Fleisch gefüttert worden war. Wir können die Versuche 34 und 93 unter sich vergleichen, in welchen das Thier dasselbe Futter erhielt. Das

Verhältniß zwischen dem Gewicht des ausgeathmeten Stickstoffs, und dem Sauerstoffverbrauch war :

in V. 34 0,00066, in V. 93 0,00129.

Der Sauerstoffverbrauch in einer Stunde betrug :

in V. 34 6,673, in V. 93 7,636 Grm.

Der Verbrauch an Sauerstoff war demnach in einer wasserstoffreichen Atmosphäre weit bedeutender. Man kann hierfür die oben gegebene Erklärung annehmen : damit indessen diese Thatsache gehörig constatirt sey, müßte man die Versuche vielfältigen, denn wir haben (S. 271) gesehen, daß dieser Verbrauch bei demselben Individuum und einerlei Kost unter Umständen schwankt, die man unmöglich voraussehen oder bestimmen kann.

Das Verhältniß zwischen dem, in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch war in diesen beiden Versuchen merklich dasselbe.

Wir können die Versuche 70, 71, 72 mit Fröschen in normaler Luft mit dem zu derselben Zeit angestellten Versuch 94 vergleichen.

Wir kümmern uns nicht um den Stickstoff; wir fanden bald eine Ausathmung, bald eine Absorption desselben; beide waren aber sehr gering und nahezu gleich den Fehlern, welche bei Versuchen mit so kleinen Gasmengen stattzufinden pflegen.

Der Verbrauch an Sauerstoff in einer Stunde, auf 1 Kilogramm Frösche berechnet, war :

in V. 70 0,063, V. 71 0,089, V. 72 0,103, V. 94 0,126 Grm.

Er war demnach bedeutend größer in einer Luft, in welcher der Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt war. Man wird bemerken, daß dieser Verbrauch in den drei Versuchen mit gewöhnlicher Luft bedeutend wechselte.

Aus den vorstehenden Versuchen können wir folgende Schlüsse ziehen : *Die Respiration der Thiere geht in einer*

Luft, in welcher der Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt ist, genau in gleicher Weise von statten, wie in atmosphärischer Luft. Nur der Verbrauch an Sauerstoff scheint größer zu seyn, was wahrscheinlich daher rührt, daß das Thier genöthigt ist, kräftiger zu athmen, um den größeren Wärmeverlust zu ersetzen, welchen es in Berührung mit Wasserstoff erleidet, weil dieses Gas ein stärkeres Erkältungsvermögen als Stickstoff besitzt. Zu Ende des Versuchs findet man fast die ganze Menge des in die Glocke gebrachten Wasserstoffs wieder; die kleine Menge dieses Gases, welche verschwand, trat wahrscheinlich in den Körper des Thieres und ersetzte den darin befindlichen Stickstoff; dieser Umstand vermehrt scheinbar die Ausathmung von Stickstoff und bewirkt eine entsprechende Verminderung in dem Wasserstoffgehalt. Es ist hiernach sehr wenig wahrscheinlich, daß Wasserstoff und Sauerstoff fähig sind, sich direct zur Bildung von Wasser zu vereinigen, wenn dieses Gemenge mit den Lungen in Berührung kommt; mehrere Physiologen haben bekanntlich diese Ansicht.

Versuche über die Menge von schwefelhaltigen Gasen und von Ammoniak, welche sich bei der Perspiration der Thiere entwickelt.

Wenn sich bei der Perspiration der Thiere schwefelhaltige Gase oder Ammoniak entwickeln, so werden diese von der Kalilauge der Pipetten C, C' oder von dem die innere Wand der Glocke befeuchtenden Wasser aufgenommen; wir haben es für nützlich gehalten zu untersuchen, ob die Menge derselben beträchtlich genug sey, um sie bei der Erscheinung in Rechnung ziehen zu müssen.

Zur Bestimmung der schwefelhaltigen Gase haben wir die Schwefelmenge bestimmt, welche in gleichen Gewichten der ursprünglichen und der zu einem Respirationsversuch benutzten Kalilauge enthalten war. In dieser Absicht setzten wir zu den

beiden Lösungen Wasser und kleine Mengen von chlorsaurem Kali; nachdem hierauf die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt war, sättigten wir sie mit Salzsäure; das sich entwickelnde Chlor führte den Schwefel in die Form von Schwefelsäure über, welche mittelst Chlorbarium gefällt wurde.

| | V. 22. | V. 30. | V. 49. |
|--|--------|--------|------------|
| Ursprüngliche Kalilauge | 92,20 | 93,12 | 97,32 Grm. |
| gab BaO, SO ₃ | 0,064 | 0,072 | 0,052 „ |
| Dieselbe nach Beendigung des Versuchs | 92,80 | 93,75 | 97,42 „ |
| gab BaO SO ₃ | 0,066 | 0,075 | 0,054 „ |
| Unterschied an BaO, SO ₃ | 0,002 | 0,003 | 0,002 „ |

Die Kalilauge enthält demnach nach Beendigung eines Respirationsversuchs nicht merklich mehr Schwefel als vorher; die gefundenen Unterschiede sind zu gering, um ihnen Rechnung tragen zu können. Man kann hieraus schliessen, *dass die während der Perspiration der Thiere entbundene Menge schwefelhaltiger Gase äusserst gering ist.*

Zur Bestimmung des Ammoniaks haben wir besondere Versuche angestellt. Das Thier wurde in einen Kasten mit zwei gegenüberstehenden Oeffnungen gebracht. Zur einen Oeffnung trat die zur Unterhaltung der Respiration dienende Luft ein; durch die andere wurde die verdorbene Luft abgeleitet. Der Luftstrom wurde durch zwei Aspiratoren bewirkt, welche man nacheinander in Thätigkeit setzte. Die verdorbene Luft wurde durch Salzsäure, welche mit 1 oder 2 Decigrammen Platinchlorid versetzt war, geleitet. Damit diese Lösung wirksamer ihr Auflösungsvermögen auf das in der Luft enthaltene Ammoniak ausüben könne, liess man das Gas in der Form kleiner Blasen durch eine grosse Zahl enger Röhren, welche in die Lösung tauchten, treten. Man leitete jedesmal 500 Grm. Luft durch und unterhielt hiermit die Respiration des Thiers während etwa 8 Stunden. Man verdampfte alsdann die saure Flüssigkeit im

Wasserbad und behandelte den Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether. Der Niederschlag wurde als Platinchloridammonium betrachtet; man konnte aber leicht erkennen, daß er größtentheils aus Platinchlorür bestand, welches von der Reduction einer kleinen Menge des Platinchlorids herrührte. Die Menge des Platinsalmiaks entsprach :

in einem Versuch mit einem Hund . . 0,0052 Grm. Ammoniak.

„ „ „ „ „ Kaninchen 0,0034 „ „

„ „ „ „ „ Huhn . . 0,0025 „ „

Diese Mengen sind äußerst klein und selbst unsicher; denn als wir einige Tage später einen Versuch anstellten, ohne ein Thier in den Kasten zu bringen, erhielten wir einen Niederschlag, der 0,0060 Grm. Ammoniak entsprach, mithin noch mehr als in den Versuchen mit Thieren.

Man kann hieraus schliessen, daß bei der Perspiration der Thiere nur äußerst geringe Mengen von Ammoniak gebildet werden.

Versuche über den Einfluß, welchen der Körper der Thiere bei den Perspirationerscheinungen ausübt.

In den vorhergehenden Versuchen haben wir die von dem ganzen Körper des Thiers bewirkte Perspiration untersucht; wir haben die vereinigten Wirkungen der Respiration durch die Lunge und der Perspiration durch die Haut bestimmt. Es war wichtig den Theil, welcher in der ganzen Erscheinung letzterer Wirkung angehört, zu bestimmen, da diese von der Mehrzahl der Physiologen für beträchtlich gehalten wird.

Zu diesem Zwecke haben wir zwei Reihen von Versuchen angestellt; in der ersten haben wir die Menge von Kohlensäure zu bestimmen gesucht, welche sich in einer gegebenen Zeit aus dem Körper eines Thieres entwickelt, das in einen luftdichten Sack so eingeschlossen ist, daß nur der Kopf des Thieres sich in freier Luft befindet. Wir haben hierzu einen Sack von mit

Kautschuk überzogener Leinwand angewandt, der vollkommen luftdicht war. An der einen Seite hatte dieser Sack eine Oeffnung, durch welche man den Kopf des Thieres stecken konnte, worauf man denselben um seinen Hals zuschnürte und mit geschmolzenem Kautschuk schloß. An der entgegengesetzten Seite war der Sack offen, so daß man das Thier leicht hineinbringen konnte; an diese Oeffnung brachte man hierauf einen Deckel von Weißblech an, welcher mit einer kleinen Tubulatur in der Mitte versehen war. Die Luft ging, bevor sie in den Sack trat, durch eine lange Uförmige, mit kalibefeuchtem Bimsstein gefüllte Röhre, worin sie von Kohlensäure befreit wurde. Beim Heraustreten aus dem Sack durchstrich sie: 1) eine mit schwefelsäurebefeuchtem Bimsstein gefüllte Röhre, worin sie von Wasser befreit wurde, 2) zwei Uförmige Röhren mit kalihaltigem Bimsstein, welcher die gebildete Kohlensäure absorbierte, 3) eine Röhre mit schwefelsäurebefeuchtem Bimsstein, welcher die von der Kalilauge abgegebene, geringe Wassermenge wegnahm.

Die Gewichtszunahme der drei letzten Röhren ergab die, in Berührung mit dem Körper des Thiers gebildete und die aus dem Darmkanal entwichene Kohlensäure.

V. 95. Huhn, 1940 Grm. schwer; Versuchsdauer 8 St. 40 M. Gewicht der gebildeten Kohlensäure 0,336 Grm.

Während derselben Zeit würde das Huhn durch seine ganze Perspiration 18,62 Grm. Kohlensäure erzeugt haben. Das Gewicht der durch die Haut und den Darmkanal entwichenen Kohlensäure beträgt demnach nur 0,018 von der bei der ganzen Perspiration gebildeten Menge.

V. 96. Dasselbe Huhn. Versuchsdauer 7 St. 30 M. Gewicht der gebildeten Kohlensäure 0,076 Grm.

Die ganze Perspiration würde in der gleichen Zeit 16,13 Grm. Kohlensäure geliefert haben; durch die Haut und den Darmkanal sind also nur 0,0047 der ganzen Kohlensäuremenge

entwichen. Dieses Verhältniß ist weit kleiner als in V. 95, weshalb es wahrscheinlich ist, daß der grössere Theil dieser Kohlensäure aus dem Darmkanal stammt.

V. 97. Dasselbe Huhn. Versuchsdauer 8 St. 45 M. Gewicht der gebildeten Kohlensäure 0,184; in gleicher Zeit würde die ganze Perspiration 18,70 Grm. geliefert haben; Verhältniß beider 0,0087.

| | V. 98 (Kaninchen) | V. 99 (Dasselbe) | V. 100 (Hund) | V. 101 (Dasselbe) |
|-----------------------------|-------------------|------------------|---------------|-------------------|
| Gewicht des Thiers . . | 2425 Grm. | 2425 Grm. | 4159 Grm. | 4159 Grm. |
| Versuchsdauer | 8,25 St. | 7,75 St. | 7,83 St. | 8,50 St. |
| Kohlensäure | 0,358 Grm. | 0,197 Grm. | 0,136 Grm. | 0,176 Grm. |
| Kohlensäure; ganze Menge | 20,63 „ | 19,38 „ | 39,15 „ | 42,50 „ |
| Verhältniß beider . . | 0,0173 | 0,0102 | 0,0035 | 0,0041 |

Diese Versuche zeigen, daß bei Säugethieren und Vögeln die von der Oberfläche des Körpers herkommende und aus dem Darmkanal entweichende Kohlensäuremenge immer sehr gering ist und daß sie sich selten auf $\frac{1}{20}$ der von der Respiration durch die Lunge gelieferten Menge erhebt.

Wir haben hierauf eine zweite Versuchsreihe angestellt, in welcher wir den Körper des Thieres während 8 Stunden in einem Sack eingeschlossen ließen, ohne die Luft zu erneuern; man analysirte hierauf die in Berührung mit dem Körper des Thieres gewesene Luft :

| | Versuchsdauer | Zusammensetzung der Luft | | |
|------------------------------|---------------|--------------------------|----------|----------|
| | | Kohlens. | Sauerst. | Stickst. |
| V. 102. Huhn [von V. 95] | 8 St | 0,27 | 20,76 | 78,97 |
| V. 103. Kaninchen [v. V. 98] | 8 St. | 0,36 | 20,55 | 79,09 |
| V. 104. Hund [von V. 100] | 8 St. 10 M. | 0,29 | 20,67 | 79,04. |

Die Luft hat demnach in diesen Versuchen nur eine sehr geringe Veränderung erlitten und doch war der Körper nur mit etwa 4—5 Liter Luft in Berührung. Man fand in derselben nur unbestimmbare Mengen von Wasserstoff. Wenn man an-

nimmt, daß die Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet wurde und daß der Stickstoff unverändert blieb, so sieht man, daß kein Sauerstoff zur Bildung anderer Producte außer Kohlensäure verwendet wurde, denn man findet, wenn man den freien Sauerstoff zu dem in der Kohlensäure enthaltenen addirt, fast genau die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Man kann indessen auch annehmen, daß einfach eine Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff stattfand und daß der Sauerstoff unverändert geblieben ist; die Luft würde auch hiernach zu Ende des Versuchs weniger Sauerstoff als die atmosphärische Luft enthalten. Um diese Frage zu entscheiden, müßte man die Versuche in einem nicht ausdehnbaren Raum von genau constanter Temperatur anstellen.

Wie dem aber auch sey, wir können mit Sicherheit aus vorstehenden Versuchen schliessen, *daß die, durch die Hautperspiration und die Exhalationen des Darmkanals hervorgebrachten Effecte, bei den warmblütigen Thieren so gering sind, daß alle aus unseren Versuchen über die ganze Perspiration hergeleiteten Folgerungen sich auf die Respiration durch die Lunge anwenden lassen.*

Man darf diesen Schluß nicht auf die kaltblütigen Thiere ausdehnen; es ist wahrscheinlich, daß bei letzteren die Haut eine weit größere Rolle bei der ganzen Erscheinung spielt. Die vergleichenden Versuche (S. 295) über die Respiration gesunder Frösche und solcher, denen man die Lungen entnommen hatte, scheinen dies deutlich zu zeigen.

Allgemeine Schlüsse.

Wir werden aus unserer Arbeit folgende Schlüsse ziehen.

I. Warmblütige Thiere, Säugethiere und Vögel.

1) Wenn diese Thiere ihre gewöhnliche Kost erhalten, so entwickeln sie immer Stickstoff, aber die Menge dieses Gases

ist stets sehr klein : sie steigt nicht bis auf 2 pC. von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs und ist am häufigsten kleiner als 1 pC.

2) Wenn die Thiere nüchtern sind, so absorbiren sie häufig Stickstoff, dessen Menge zwischen denselben Grenzen schwankt, wie die Menge des von den Thieren bei gewöhnlicher Kost ausgeathmeten Stickstoffs. Die Absorption von Stickstoff wurde bei den nüchternen Vögeln fast immer beobachtet, bei den Säugethieren nur sehr selten.

3) Wenn ein Thier, nachdem es mehrere Tage gehungert hat, eine von seiner gewöhnlichen Kost sehr abweichende Nahrung erhält, so absorbirt es häufig noch während einiger Zeit Stickstoff, wahrscheinlich so lange, bis es sich an seine neue Kost gewöhnt hat; hierauf tritt wieder der gewöhnliche Fall ein : das Thier entwickelt Stickstoff. Diese Thatsache wurde nur an Hühnern nachgewiesen, welche nach mehrtägigem Hungern die Körnernahrung mit Fleischkost verwechselten.

4) Wenn ein Thier in Folge seiner Fütterung, oder vielleicht auch aus anderen Ursachen, leidend wird, so absorbirt es gleichfalls Stickstoff. Diese Stickstoffaufnahme wurde in den Versuchen mit einer kranken Ente, welche kurze Zeit darauf starb, constant beobachtet.

Diese abwechselnde Entwicklung und Absorption von Stickstoff, welche ein Thier bei verschiedener Kost zeigt, unterstützt die Ansicht von Edwards, daß während der Respiration gleichzeitig eine Entwicklung und eine Aufnahme von Stickstoff stattfindet, so daß man nur die Resultate dieser beiden entgegengesetzten Wirkungen wahrnehme.

5) Das Verhältniß zwischen der in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffmenge und dem ganzen Sauerstoffverbrauch scheint mehr von der Natur der Nahrung, als von der Klasse, zu welcher das Thier gehört, abzuhängen. Dieses Verhältniß ist größer, wenn die Thiere sich von Körnerfrüchten nähren

und übersteigt alsdann häufig die Einheit (V. 50 und 92). Bei ausschließlicher Fleischkost ist dieses Verhältniß geringer und schwankt zwischen 0,62 und 0,80. Bei Fütterung mit Kräutern stellt sich dasselbe im Allgemeinen zwischen den bei Fleischkost und den bei Brodnahrung gefundenen heraus.

6) Dieses Verhältniß ist bei Thieren derselben Species bei vollkommen gleicher Kost nahezu constant, was bei Hunden leicht nachzuweisen ist; dasselbe schwankt aber beträchtlich bei Thieren derselben Species und auch bei demselben Thier, bei einerlei Nahrung, im Falle man die Fütterung nicht regeln kann, wie bei den Hühnern.

7) Wenn die Thiere nüchtern sind, ist das Verhältniß zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch nahezu das nämliche, welches man bei demselben Thiere bei Fleischkost beobachtet; im Allgemeinen ist dasselbe übrigens ein wenig geringer. Das Thier liefert, wenn es fastet, der Respiration nur seine eigene Körpersubstanz, welche von derselben Natur ist, wie das Fleisch, welches bei Fleischkost verzehrt wird. Alle warmblütigen Thiere zeigen demnach im nüchternen Zustande die Respiration der Fleischfresser.

8) Das Verhältniß zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch wechselt bei demselben Thier von 0,62 bis 1,04, je nach der Kost, die es erhält. Es ist demnach weit davon entfernt, constant zu seyn, wie es die Theorie von Valentin und Brunner (S. 100) voraussetzt; diese einzige Thatsache ist hinreichend, die Unrichtigkeit dieser Theorie nachzuweisen.

Lavoisier hatte zu zeigen gesucht, daß die von einem Thier in einer gegebenen Zeit entwickelte Wärmemenge genau derjenigen gleich sey, welche der Kohlenstoff in der erzeugten Kohlensäure und der Wasserstoff, welcher mit der verschwundenen Sauerstoffmenge sich zu Wasser verbunden hätte, bei

lebhafter Verbrennung im Sauerstoff liefern würde. Diese Theorie der thierischen Wärme wurde allgemein angenommen und auch heute noch bekennt sich eine große Anzahl Gelehrter zu ihr.

Wir bezweifeln nicht, daß die thierische Wärme *gänzlich* durch die chemischen Vorgänge in dem Organismus hervorgebracht werde; wir glauben aber, daß die Erscheinung viel zu verwickelt ist, als daß es möglich sey, sie nach der verzehrten Sauerstoffmenge zu berechnen. Die durch die Respiration verbrannten Substanzen bestehen im Allgemeinen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und einer häufig bedeutenden Menge von Sauerstoff. Wenn diese durch die Respiration vollständig zerstört werden, so wird der darin enthaltene Sauerstoff zur Bildung von Wasser und Kohlensäure beitragen und die alsdann entwickelte Wärme ist nothwendig verschieden von der Menge, welche der freie Kohlenstoff und Wasserstoff bei ihrer Verbrennung liefern würden. Diese Substanzen werden ferner nicht vollständig zerstört, ein Theil derselben verwandelt sich in andere Substanzen, welche in dem Organismus eine besondere Rolle spielen, oder die in den Excrementen in einem sehr oxydirten Zustande (Harnsäure, Harnstoff) austreten. In allen diesen Umsetzungen und bei der in den Organen stattfindenden Assimilation findet nun eine Entwicklung oder eine Absorption von Wärme statt; aber die Erscheinungen sind offenbar von so verwickelter Natur, daß es wenig wahrscheinlich ist, man werde jemals dieselben der Rechnung unterwerfen können.

Die von einem Thiere entwickelte Wärmemenge, wie sie Lavoisier, Dulong und Despretz in ihren Versuchen fanden, stimmt demnach nur zufällig nahezu mit der Wärmemenge überein, welche durch Verbrennen des in der Kohlensäure enthaltenen Kohlenstoffs und des Wasserstoffs entstehen würde, dessen Menge man durch eine *willkürliche* Hypothese bestimmte, indem man annahm, daß der nicht wieder in der Form von Kohlensäure erhaltene Theil des verzehrten Sauerstoffs zur

Umwandlung dieses Wasserstoffs in Wasser gedient habe. Man kann sich auf die in den angeführten Versuchen gefundenen Zahlenresultate nicht stützen, „denn es ist nicht zu bezweifeln, daß die Menge Kohlensäure viel zu klein gefunden wurde. Wir finden in unsern Versuchen häufig, besonders bei den mit gewöhnlicher Nahrung gefütterten Hühnern, in der entwickelten Kohlensäure mehr Sauerstoff, als wir ihnen zur Respiration geliefert haben. Diese Thatsache zeigt für sich die Unrichtigkeit dieser Hypothesen und überhebt uns dieselben weitläufiger zu discutiren.

10) Die von demselben Thier in gleichen Zeiten verzehrten Sauerstoffmengen wechseln bedeutend, je nach den verschiedenen Perioden der Verdauung, dem Zustande der Bewegung und nach einer Menge von Umständen, die sich unmöglich genau angeben lassen. Bei Thieren derselben Species wird, für gleiche Gewichte, von den jungen Thieren mehr Sauerstoff verzehrt, als von den ausgewachsenen; mehr von den magern, aber sonst gesunden, als von den sehr fetten Thieren.

11) Der Sauerstoffverbrauch für gleiche Zeitdauer und gleiche Gewichte der Thiere derselben Klasse ist sehr wechselnd, je nach der absoluten Gröfse der Thiere. So ist derselbe zehnmal gröfser bei den kleinen Vögeln, Sperlingen und Grünfinken, als bei den Hühnern. Da diese verschiedenen Arten dieselbe Temperatur besitzen und die kleineren verhältnismäfsig eine weit gröfsere Oberfläche der umgebenden Luft darbieten, so erleiden sie eine gröfsere Abkühlung und die Wärmequellen müssen aus diesem Grunde stärker wirken, die Respiration mufs thätiger seyn.

12) Die warmblütigen Thiere entwickeln bei der Respiration nur unendlich kleine, fast unbestimmbare Mengen von Ammoniak und schwefelhaltigen Gasen.

II. Winterschlafende Säugethiere.

13) Die Respiration der vollkommen erwachten und gut sich nährenden Murmelthiere zeigt keine Besonderheiten; sie gleicht derjenigen anderer Säugethiere bei ähnlicher Kost. Für die Murmelthiere im Zustande des Winterschlafs ist dagegen die Respiration sehr verschieden: häufig findet eine Absorption von Stickstoff statt, und das Verhältniß der in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffmenge zu dem geringen Sauerstoffverbrauch ist weit kleiner und beträgt zuweilen nur 0,4. Da das Gewicht des zur Bildung nicht gasförmiger Producte verwendeten Sauerstoffs gröfser ist, als das der entbundenen Kohlensäure; da andererseits das Thier durch Ausdünstung wenig Wasser verliert, weil seine Temperatur nur wenig die der Umgebung übersteigt: so ergibt sich daraus, *dafs das Murmelthier durch seine blofse Respiration merklich an Gewicht zunimmt*. Aber diese Zunahme findet nicht fortwährend statt, weil von Zeit zu Zeit das Thier Harn läfst.

14) Der Sauerstoffverbrauch ist bei den erstarrten Murmelthieren sehr gering; er beträgt häufig nur $\frac{1}{30}$ der Menge, welche die wachenden Murmelthiere verzehren; es ist möglich, dafs dieser Verbrauch noch viel geringer wird, wenn diese Thiere einer weit niedrigeren Temperatur, als in unseren Versuchen, ausgesetzt werden.

15) In dem Momente des Erwachens wird die Respiration der Murmelthiere äufserst thätig und in dieser Periode verzehren sie weit mehr Sauerstoff, als wenn sie vollständig wach sind. Ihre Temperatur steigt rasch und ihre Glieder kommen nacheinander aus dem Zustande der Erstarrung.

16) Die erstarrten Murmelthiere können lange Zeit ohne Nachtheil in einer sauerstoffarmen Luft leben, in welcher nach einigen Augenblicken ein wachendes Murmelthier erstickt. Diese Thiere scheinen nicht nach eigenem Willen aus dem wachen in den schlafenden Zustand übergehen zu können.

III. *Kaltblütige Thiere.*

17.) Die Amphibien verzehren, auf gleiche Gewichte berechnet, viel weniger Sauerstoff bei der Respiration, als die warmblütigen Thiere; aber in Hinsicht der Natur und der Verhältnisse der absorbirten und entwickelten Gase weichen beide nur wenig von einander ab. Unsere Versuche ergaben bald eine kleine Absorption von Stickstoff, bald eine geringe Entwicklung dieses Gases; man kann sich indessen nicht darauf verlassen, weil die numerischen Bestimmungen sich nicht mehr mit der Genauigkeit, wie bei den warmblütigen Thieren, wegen der geringen Grösse der Respiration ausführen lassen.

18.) Die Frösche, welchen man die Lungen herausgenommen hat, fahren nahezu mit derselben Stärke zu athmen fort, wie die gesunden; sie leben häufig noch mehrere Tage lang und die Verhältnisse der absorbirten und entwickelten Gase, welche man bei denselben beobachtet, weichen wenig von denen gesunder Frösche ab. Diese Thatsache scheint zu zeigen, daß die Respiration der Frösche hauptsächlich durch die Haut stattfindet. Es wäre indessen noch nöthig; dies durch directe Versuche zu zeigen.

19.) Die Respiration der Regenwürmer ist derjenigen der Frösche sehr ähnlich, sowohl hinsichtlich der von gleichen Gewichten dieser Thiere verzehrten Sauerstoffmenge; als auch in Betreff des Verhältnisses zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff zu dem ganzen verbrauchten Sauerstoff.

20.) Die Respiration der Insecten, wie der Mäikäfer und Seidenraupen, ist weit kräftiger, als die der Reptilien; gleiche Gewichte derselben verbrauchen nahezu ebensoviel Sauerstoff als die Säugethiere, mit welchen wir Versuche angestellt haben. Dieser große Sauerstoffverbrauch steht mit der großen Menge von Nahrung in Beziehung, welche diese Thiere geniessen; und daß ihre Temperatur sich nicht mehr über die der Umgebung erhebt, rührt daher; daß sie eine geringe Masse besitzen und

im Allgemeinen eine sehr große Oberfläche und eine feuchte Haut der Einwirkung der Luft darbieten. Wir müssen ferner bemerken, daß wir hier die Respiration der Insecten mit derjenigen von Säugethieren vergleichen, welche eine zweitausend bis zehntausendmal größere Masse besitzen, und daß wir gesehen haben (S. 294), wie die Respiration sehr kleiner Thiere unvergleichbar thätiger ist, als die sehr großer Thiere der nämlichen Klasse. Ein Thermometer zeigte mitten in einer großen Anzahl von Maikäfern, welche in einen durchbrochenen Sack eingeschlossen waren, eine um 2° höhere Temperatur, als die der umgebenden Luft.

IV. Thiere verschiedener Klassen.

21) Die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen zeigt in einer zwei bis dreimal mehr Sauerstoff als die Atmosphäre enthaltenden Luft keinen Unterschied von der Respiration in unserer Atmosphäre. Der Sauerstoffverbrauch ist der nämliche; das Verhältniß zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch zeigt keine merkliche Verschiedenheit; die Menge des ausgeathmeten Stickstoffs ist gleich groß; endlich scheinen die Thiere nicht zu bemerken, daß sie sich in einer von ihrer gewöhnlichen Atmosphäre verschiedenen Luft befinden.

22) Auch die Respiration der Thiere in einer Luft, in welcher der Stickstoff unserer Atmosphäre größtentheils durch Wasserstoff ersetzt ist, weicht nur sehr wenig von derjenigen in normaler Luft ab. Man bemerkt nur einen größeren Sauerstoffverbrauch; wir schrieben dies einer größeren Thätigkeit zu, welche die Respiration zur Ausgleichung der durch Wasserstoff bewirkten größeren Abkühlung annehmen muß.

Wir sind weit entfernt zu behaupten, daß unsere Arbeit ein vollständiges Studium der Respirationserscheinungen darbiete;

wir werden uns glücklich schätzen, wenn es uns gelungen ist, die Hauptthatsachen festzustellen und wenn unsere Methoden den Physiologen, welche durch specielle Kenntnisse geeigneter sind diese Untersuchungen auszudehnen, von einigem Nutzen seyn können.

Wir haben die Thiere soviel als möglich unter die Bedingungen ihres gewöhnlichen Lebens zu bringen gesucht: wir glauben, daß uns dieses gelungen ist. Vielleicht wird man uns indessen vorhalten, daß es nicht genüge, die erzeugte Kohlensäure wegzunehmen und den verbrauchten Sauerstoff zu ersetzen; man müßte auch die aus dem Thierkörper entwickelten Miasmen entfernen, welchen man im Allgemeinen einen sehr schädlichen Einfluß auf die Gesundheit der Thiere zuschreibt, obgleich ihre Menge zu gering ist, um durch die chemische Analyse sich nachweisen zu lassen. Wir glauben, ohne die Existenz dieser Miasmen zu läugnen, daß man ihren Einfluß sehr übertreibt. So hält man während des Winters die Schaaf in Ställen, welche in vielen Ländern soviel als möglich verschlossen gehalten werden. Wenn man des Morgens eintritt, ist die Luft so stinkend, daß ein daran nicht gewöhnter Mensch nicht einige Minuten darin sich aufhalten kann, ohne davon angegriffen zu werden; und doch scheinen die Thiere keine nachtheiligen Wirkungen davon zu verspüren. Wir können außerdem mittheilen, daß in keinem Versuch, in welchem ein Thier ein passendes Futter erhielt, wir an ihm Zeichen von Uebelbefinden bemerken konnten, selbst nicht nach mehrtägigem Aufenthalt; es verzehrte sein Futter mit demselben Appetit wie in freier Luft, und nahm beim Herausnehmen aus dem Apparat sogleich seine früheren Gewohnheiten an. Dasselbe Thier diente häufig zu vielen Versuchen, ohne daß seine Gesundheit angegriffen schien; einige der Thiere, mit welchen wir operirten, lebten noch einige Jahre darauf.

Man wird in unserer Arbeit zwei bedauernswerthe Lücken bemerken : es fehlen Versuche über die Respiration der Fische und Versuche über die Respiration des Menschen. Wir haben keine Versuche mit Fischen angestellt, weil wir wußten, daß Hr. Valenciennes mit dieser Untersuchung sich beschäftigte; was die Respiration des Menschen betrifft, so hatten wir die Absicht, uns damit speciell zu beschäftigen. Wir hatten die Absicht, sie nicht allein an dem gesunden Menschen zu studiren, sondern auch an Individuen in verschiedenen Krankheitszuständen und wir hofften für dieses wichtige Studium einen der geschickten Aerzte an den großen Hospitälern von Paris als Theilnehmer zu gewinnen. Leider erforderte der neue Apparat, dessen wir uns hierbei hätten bedienen müssen, weit größere Summen, als wir aufwenden konnten, und wir wurden genöthigt auf unser Vorhaben zu verzichten.

Das Studium der Respiration des Menschen in verschiedenen pathologischen Zuständen scheint uns einer der würdigsten Gegenstände zur Untersuchung für die Männer, welche sich der Heilkunst widmen; sie kann eine schätzbare Diagnose für eine große Zahl von Krankheiten abgeben und die Umwälzungen deutlicher machen, welche in dem Organismus vorkommen. Die in den letzten Jahren durch Einathmen von Aether und Chloroform erhaltenen schönen Resultate, Beweise der Schnelligkeit, mit welcher die Absorption durch die Lunge stattfindet, lassen vorhersehen, daß man dahin kommen wird, gasförmige Arzneimittel mit Vortheil anzuwenden, deren Wirkung in kleiner Dosis, aber längere Zeit fortgesetzt, in der Behandlung vieler Krankheiten wirksam seyn kann, welche den gewöhnlichen Heilmitteln widerstanden. Unsere Wünsche würden erfüllt seyn, wenn unsere Arbeit diese, für die Menschheit vielleicht sehr wichtigen, Untersuchungen hervorrufen würde.

Ueber eine neue, aus dem Muskelfleische gewonnene Zuckerart;

von Prof. Dr. Scherer.

Wenn nach der von mir im 69. Bd. dieser Annalen S. 196 angegebenen Weise, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Kreatin-Mutterlauge, der Baryt sämmtlich gefällt und abfiltrirt, das Filtrat aber der Destillation zur Gewinnung der flüchtigen Säuren unterworfen worden ist, so können aus dem Destillationsrückstande durch öfter wiederholtes Schütteln mit Aether die letzten Antheile der flüchtigen Säuren, sowie sämmtliche freie Milchsäure gewonnen werden. Schüttelt man den Aether, der mit Säuren beladen ist, mit einer alkalischen Lauge (Natronlauge habe ich dazu angewendet), so läßt sich dieselbe Aethermenge stets wieder aufs Neue gebrauchen. Hat man nach dieser Methode die freien Säuren entfernt und versetzt die zurückbleibende Flüssigkeit allmählig mit so viel starkem Weingeist, bis sie sich trübt und läßt dann ruhig stehen, so krystallisirt nach und nach fast sämmtliches Kali an Schwefelsäure gebunden heraus. Versetzt man fortwährend mit neuen Mengen von Alkohol, so bemerkt man bald neben den Krystallen des schwefelsauren Kali's eine andere Krystallform auftreten, die mit der des natürlichen Gypses große Aehnlichkeit besitzt. Gießt man zuletzt die Mutterlauge von diesen gemischten Krystallen ab und legt dieselben auf mehrfach zusammengelegtes Filtrirpapier, so lassen sich die beiderseitigen Krystalle ziemlich gut von einander trennen. Ebenso gelingt es durch Behandlung mit wenig warmem Wasser die leichter löslichen gypsähnlichen Krystalle von denen des schwefelsauren Kali's zu sondern. Die filtrirte und erkaltete Auflösung liefert diesen in ausgezeichnet schönen Krystallen anschießenden Körper dann schon ziemlich rein und die Mutterlauge der Krystalle liefert fast bis zum

letzten Tropfen fortwährend neue Mengen desselben. Durch Erhitzung auf einem Platinspatel überzeugt man sich leicht, daß derselbe organischer Natur ist, und hat man denselben durch einigemaliges Auflösen in möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt, so verbrennt er am Ende, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, ziemlich leicht.

Die meistens blumenkohlartig gruppirten, bisweilen auch einzeln anschliessenden und dann 3 bis 4 Linien langen Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an. Die Grundgestalt scheint (nach den von Herrn Prof. Rumpf damit vorgenommenen Bestimmungen) ein klinorectanguläres Prisma zu seyn, welches durch Abstumpfung der längeren Endkanten, sowie der Seitenkanten auf den End- und schmalen Seitenflächen zuge- schärft wird. Zu dieser Modification gesellt sich ein hinteres Klinodoma, welches auch beim Gyps, jedoch selten deutlich, meistens abgerundet sich darstellt.

In trockner Zimmerluft werden die Krystalle nach kurzer Zeit matt, undurchsichtig und weiß, durch Verlust von Krystallwasser. Noch vollständiger geschieht dieses unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, wobei sie, gleichwie im Wasserbade, bei 100° C. ihr sämtliches Krystallwasser mit 16,6 bis 17 pC. verlieren. Man kann sie nach dem Trocknen im Wasserbade bis 110°, 120°, ja selbst bis 210° erhitzen, ohne daß sie dabei das Geringste mehr an Gewicht verlieren, oder sich überhaupt verändern. Erst bei einer 210° C. übersteigenden Temperatur fangen sie an zu schmelzen und zerfließen zu einer klaren Flüssigkeit. Läßt man die geschmolzene Masse rasch erkalten, so krystallisirt sie in spiefsigen Krystallen; beim langsamen Erkalten dagegen wird sie zu einer hornartigen amorphen Masse. In beiden Fällen haben sie an Gewicht nicht das Geringste verloren; und löst man sie in Wasser, so krystallisiren sie ohne Veränderung in der ursprünglichen Form heraus.

Erst bei noch stärkerem Erhitzen fängt die geschmolzene Masse an Gas zu entwickeln, sie bläht sich auf und die entweichenden Dämpfe brennen mit einer blafsblauen, wenig leuchtenden Flamme. Erhitzt man fort, so verkohlt sich die Masse und brennt nun beim Entzünden hellleuchtend. Der kohlige Rückstand läßt sich hierauf mit größter Leichtigkeit über einer einfachen Spirituslampe vollends verbrennen.

- I. 0,848 Grm. der lufttrocknen, aber noch unverwitterten Krystalle verloren unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet 0,138 Wasser; hierauf im Wasserbade bei 100° C. noch 0,003. Folglich 16,62 pC.
- II. 0,476 Grm. verl. im Wasserbade 0,088 Wasser = 16,91 pC.
- III. 1,091 „ „ 0,188 = 17,23 pC. Wasser.
- IV. 0,932 „ „ 0,155 = 16,63 „ „
- Im Mittel 16,84 pC. Wasser.

- I. 0,363 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,536 Kohlensäure und 0,218 Wasser.
- II. 0,502 Grm. trockner Substanz lieferten ferner 0,734 Kohlensäure und 0,303 Wasser.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd sowohl, als eine solche mit Natronkalk ergab die vollständige Abwesenheit von Stickstoff. Schwefel konnte durch Schmelzen mit Salpeter und Aetzkali nicht entdeckt werden.

Der fragliche Körper enthält mithin in 100 Thln.: C = 75; H = 12,5.

| | I. | II. |
|-------------|---------------|----------------|
| Kohlenstoff | 40,247 | 40,000 |
| Wasserstoff | 6,672 | 6,720 |
| Sauerstoff | 53,081 | 53,280 |
| | <hr/> 100,000 | <hr/> 100,000, |

eine Zusammensetzung, die vollkommen der des Milchzuckers, oder der Formel : $C_{12} H_{12} O_{12} =$

| | |
|-------------|--------------|
| Kohlenstoff | 40,00 |
| Wasserstoff | 6,66 |
| Sauerstoff | 53,34 |
| | <hr/> 100,00 |

entspricht.

Berechnet man dagegen obige beiden Analysen mit Hinzuziehung der verlorenen 16,84 pC. Wasser auf 100 Theile krystallisirter Substanz, so erhält man :

| | | |
|-------------|---------------|---------------|
| | I. | II. |
| Kohlenstoff | 33,333 | 33,00 |
| Wasserstoff | 7,402 | 7,40 |
| Sauerstoff | 59,265 | 59,60 |
| | <hr/> 100,000 | <hr/> 100,00, |

woraus die Formel: $C_{12} H_{16} O_{16}$ sich ableitet, welche ergibt, daß der fragliche Körper bei 100° C. 4 Aeq. Wasser verliert. Die Formel : $C_{12} H_{16} O_{16}$ giebt bei der Berechnung :

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 33,33 |
| Wasserstoff | 7,40 |
| Sauerstoff | 59,27 |
| | <hr/> 100,00. |

4 Aequiv. Wasser ergeben bei der Berechnung 16,6 pC. Wasser.

Es unterscheidet sich mithin dieser neue Körper von dem krystallisirten Traubenzucker der Zusammensetzung nach durch 2 Aeq. Wasser, welche er mehr besitzt, als jener.

Der Geschmack dieses interessanten Stoffes ist deutlich und schnell süß. Er ist in Wasser leicht löslich; schwer in starkem Weingeist; unlöslich in Alkohol und Aether. Aus der kochenden weingeistigen Lösung krystallisirt er beim Erkalten fast vollständig in kleinen glänzenden cholesterinähnlichen Blättchen von Perlmutterglanz. Mit Salzsäure zur Trockne abgedampft, wird er nicht im geringsten verändert; ebenso nicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; concentrirte Schwefelsäure färbt

denselben beim Verdampfen im Sandbade bräunlich; kaustisches Kali, kaustischer Baryt, im verdünnten Zustande damit gekocht, bringen keine Veränderung hervor; entfernt man den Baryt durch Kohlensäure, oder das Kali durch Schwefelsäure, so erhält man unveränderte Krystalle des Körpers. Ganz concentrirte Kalilauge bringt keine Farbenveränderung beim Kochen hervor, wie dieses bei anderen Zuckerarten, und namentlich Traubenzucker, der Fall ist. Schwefelsaures Kupferoxyd und Kali geben in der Lösung der Krystalle einen durch Ueberschuß von Kali schnell sich wieder lösenden bläulichgrünen Niederschlag. Weder in der Kälte, noch beim Kochen findet dabei eine Reduction und Bildung von Kupferoxydul statt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein lichtblauer Niederschlag ab. Auch die Pettenkofer'sche Probe mittelst reiner Galle und Schwefelsäure ergab nicht die charakteristische violette Färbung, sondern nur eine schmutzigrothe.

Es erhebt sich nun vor Allem die Frage: Ist dieser Körper der Gährung fähig, und welcher Gährung?

Die geringe, mir nach den beschriebenen Versuchen noch zu Gebot gebliebene Menge desselben erlaubte mir noch nicht, Experimente über diese Fragen in ausgedehnterem Maßstabe anzustellen; doch habe ich hierüber bereits im Kleinen einige vorläufige Versuche angestellt, die Folgendes ergaben:

1) Eine Quantität von etwa 0,180 Grm. mit Hefe und Wasser der geeigneten Temperatur ausgesetzt, zeigte selbst nach Ständigem Stehen keine Gährungserscheinungen. Aus der in Kalkwasser mündenden Gasleitungsröhre entwickelte sich keine Kohlensäure und als nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit von der Hefe abgegossen und einer vorsichtigen Destillation unterworfen wurde, konnte *keine Spur* von Weingeist in dem zuerst übergegangenen Destillate bemerkt werden. Beim Abdampfen des Retortenrückstandes krystallisirte fast die ganze Zucker-
menge unverändert heraus.

2) Etwa 0,100 Grm. mit Käse, Kreide und Wasser versetzt und in geeignete Temperatur gestellt, zeigten nach kurzer Zeit schon Zersetzungsphänomene. Die Flüssigkeit nahm eine ziemlich starke Reaction auf gelösten Kalk an, es entwickelte sich Kohlensäure, und als nach 8 Tagen der Versuch beendet wurde, ergaben sich in der Flüssigkeit Spuren von Milchsäure und ziemlich viel Buttersäure.

3) Etwa 80 Milligramm wurden mit einem zollgroßen Stückchen Fleisch, das zuvor in kaltem Wasser ausgewaschen war, in eine Temperatur von 35° C. gebracht. Schon nach 24 Stunden war eine ziemlich starke saure Reaction eingetreten. Es wurde nun Kreide zugesetzt, worauf Kohlensäureentwicklung stattfand, und als nach Verlauf von 8 Tagen sich keine Gasentwicklung mehr wahrnehmen liefs, wurde die Flüssigkeit aufgeköcht, filtrirt, mit Zinkchloridlösung versetzt und zur Krystallisation eingedampft. Sie ergab die unter dem Mikroscope deutlich an ihrer Krystallform erkennbaren Krystalle des milchsauren Zinkoxydes. Nebstdem konnte auch hier ein ziemlicher Kalkgehalt mit oxalsaurem Ammoniak vor dem Zinkchloridzusatz erkannt werden und mit Schwefelsäure und Alkohol in der Mutterlauge des milchsauren Zinks der Geruch des Buttersäureäthers.

Aus der oben mitgetheilten Zusammensetzung, aus der Unfähigkeit, unter den gewöhnlichen Bedingungen der geistigen Gährung zur unterliegen, aus der Fähigkeit, in Milchsäure überzugehen, geht die Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Milchzucker hervor, von dem er sich jedoch wesentlich durch die 4 Aeq. Wasser, sowie durch die Eigenschaft unterscheidet, das Kupferoxydhydrat nicht zu reduciren und die Pettenkofer'sche Reaction nicht zu geben. — Ich schlage für diesen Körper nach seinem ersten Fundorte den Namen „*Inosit*“ vor. Ich bin so eben mit Versuchen beschäftigt, die die Frage zum Zwecke haben, ob sich derselbe bei der Milchsäuregährung des Rohr-

zuckers als Zwischenproduct bildet, und werde seiner Zeit die Resultate derselben mittheilen.

Es könnte schliesslich noch die Frage aufgeworfen werden, ob dieser neue Körper als solcher schon in der Fleischflüssigkeit enthalten sey, oder sich aus irgend einem anderen stickstoffhaltigen Bestandtheil derselben erst durch Einwirkung der chemischen Agentien herausbilde. Unter letzteren wäre es insbesondere die Schwefelsäure, die diese Wirkung ausüben könnte. Obschon ich dieselbe nicht im Ueberschufs zusetzte, sondern nur in der zur Fällung des Barytes hinreichenden Menge, obschon endlich die Destillation der flüchtigen Säuren in der Art geschah, daß fortwährend etwas destillirtes Wasser nachgegossen wurde, um die Masse nicht zu dick werden zu lassen, so werde ich doch diese Frage zum Gegenstande einer neuen Untersuchung machen und seiner Zeit das Resultat davon mittheilen.

Ueber einen im thierischen Organismus vorkommenden, dem Xanthicoxyd verwandten Körper;
von *Demselben*.

Von meinem Collegen, Herrn Prof. Kölliker, der bei seinen anatomisch - mikroskopischen Untersuchungen der Milz eine saure Reaction der Flüssigkeiten dieses Organes constant wahrgenommen hatte, veranlaßt, habe ich die Untersuchung dieses für die Physiologie so wichtigen Organes insbesondere auf Milchsäure und die von mir in der Fleischflüssigkeit gefundenen flüchtigen Säuren vorgenommen. Die Untersuchungsweise geschah ganz in derselben Art, wie sie Liebig bei dem Fleische zuerst angewendet hat, mit der von mir bei den Ochsen-

herzen schon eingeschlagenen Modification, nach Auskrystallisirung des Kreatins die rückständige Flüssigkeit durch Schwefelsäure von Baryt und nach abfiltrirtem schwefelsaurem Baryt durch Destillation von den flüchtigen Säuren zu befreien.

Bei der Untersuchung der Milz (Ochsenmilz) mußte jedoch anstatt des Auspressens der zerhackten Masse das Auskochen angewendet werden, da dieselbe nach dem Anrühren mit Wasser so gallertartig ist, daß nur sehr wenig Flüssigkeit durch das Pressen gewonnen werden kann. Die gallertartig-schleimige Masse geht dabei durch die Maschen der Leinwand-säcke und verstopft dieselben gänzlich. Das Auskochen erfolgt mit Leichtigkeit und hat nur die Unannehmlichkeit im Gefolge, daß sich etwas Leim dabei mitauflöst, der dann beim Concentriren die Flüssigkeit geléeartig macht.

Die durch Auskochen gewonnene, leicht roth gefärbte Flüssigkeit, mit Barytwasser versetzt, giebt gleich der Flüssigkeit des Muskelfleisches einen reichlichen Niederschlag. Beim Abdampfen des Filtrates scheidet sich der überschüssige Baryt als kohlen saures Salz ab, allein mit demselben (und ebenso schon mit dem Niederschlage des phosphorsauren Barytes, und am reichlichsten beim späteren Versetzen mit Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Baryt) noch zwei andere organische Körper, die sich in kochender verdünnter Kalilauge auflösen und daraus durch Salzsäure sowohl als Kohlensäure größtentheils gefällt werden.

Der durch diese Säuren erhaltene Niederschlag, mit dem Mikroscope untersucht, ergab sich als eine größtentheils feinkrystallinische Masse, in der, wenn sie längere Zeit mit Salzsäure in Berührung bleibt, einzelne deutliche und große gelblich gefärbte Krystalle wahrnehmbar sind. Die Hauptmasse des Niederschlages jedoch behält ihre krystallinische eckige Beschaffenheit, ohne daß es selbst bei der stärksten Vergrößerung gelingt, eine deutliche Krystallform daran wahrzunehmen. —

Da mir die größeren deutlichen Krystalle Aehnlichkeit mit manchen Formen der Harnsäure zu haben schienen, so prüfte ich einen Theil des Niederschlages auf dem Platinblech mit Salpetersäure; und in der That erhielt ich beim vorsichtigen Verdampfen am Rande des Rückstandes die *charakteristische rothe Färbung* dieses Körpers, die durch Benetzung mit Ammoniak in die prachtvolle *Purpurfarbe* des *Murexids* überging.

Die Hauptmasse des Rückstandes nach Behandlung mit Salpetersäure war jedoch intensiv gelb gefärbt, und da vermöge der vollständigen Entfernung des Eiweißes durch Coagulation und nach der krystallinischen Beschaffenheit des Niederschlages, sowie nach der zu hellgelben Färbung des Rückstandes an Xanthoproteinsäure nicht zu denken war, so konnte diese Färbung möglicherweise von Xanthicoxyd oder Guanin herrühren. Und in der That ergab der gelbe Rückstand, mit Kalihydratlösung versetzt, die deutlichste und schönste rothgelbe Färbung.

Es wurde deshalb die ganze Menge des erhaltenen krystallinischen Niederschlages noch einmal in Kaliflüssigkeit gelöst und zur Fällung der Harnsäure mit Chlorammonium versetzt. Dieselbe schied sich dabei nach kurzem Stehen als gallertartiges harnsaures Ammoniak ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim gelinden Verdunsten den fraglichen Körper als krystallinisches gelbweißes Pulver ab. Dieses wurde abfiltrirt und nochmals zur Entfernung der letzten Antheile Harnsäure in Ammoniak gelöst, worin es sich sehr leicht löste und die ammoniakalische Lösung im Wasserbad verdunstet. Es blieb dabei eine blättrige, sich leicht ablösende Masse, die sich bei der Prüfung mit Salpetersäure sowohl durch Hinterlassung eines rein gelben Fleckes beim Verdunsten, als beim Auflösen in Kali (wobei sich wenig Ammoniak entwickelte) und Versetzen mit Chlorammonium, sowie beim Fällen der kalischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure und Beobachtung des längere Zeit ge-

standenen Niederschlages unter dem Mikroscope als gänzlich harnsäurefrei erwies.

Die ganze, durch Verdunstung der ammoniakalischen Lösung erhaltene Masse wurde nun abermals in verdünnter Kaliflüssigkeit gelöst und durch einen Strom reiner Kohlensäure gefällt. Das abfiltrirte und mit kaltem Wasser gut ausgewaschene weisse krystallinische Pulver ist frei von Kali und bildet nach dem Trocknen *keine harten* Stückchen, wie dieses Liebig und Wöhler bei dem Xanthicoxyd fanden, sondern *blieb krystallinisch pulverig* und liess sich, *ohne Wachsglanz* anzunehmen, leicht fein zerreiben. Auch löst es sich in Salpetersäure nicht ohne, sondern *mit* Gasentwicklung auf. In kalter Salzsäure ist es fast unlöslich und in kochender nur wenig löslich. Die erkaltende salzsaure Flüssigkeit scheidet es grossentheils wieder feinpulverig aus, ohne dass sich, wie beim Guanin, Krystalle bilden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Körper ohne Schwärzung oder Gasentwicklung und beim Verdünnen mit Wasser trübt sich anfänglich die Flüssigkeit schwach, was aber bei mehr Wasserzusatz wieder verschwindet. Mit heissem Wasser verdünnt giebt die schwefelsaure Lösung beim Erkalten keine Krystalle.

In kaltem Wasser ist diese Substanz schwer löslich. Ein Theil derselben erfordert 1090 Theile Wasser. In kochendem Wasser löst sie sich in viel grösserer Menge auf (1 in 180 Theilen), und die erkaltende Lösung setzt ihren Ueberschuss als äusserst feinpulverige, am Glase sich fest anlegende Masse ab. Die wässrige Lösung reagirt *nicht* auf Pflanzenfarben. In kochendem Weingeist löst sich gleichfalls etwas davon auf, was sich beim Erkalten der filtrirten Lösung wieder ausscheidet. In kochender Salpetersäure löst sich der Körper, wie schon oben gesagt, unter Gasentwicklung auf und beim Erkalten der Lösung bilden sich weisse Krystalle, die sich dann in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leicht lösen und unverändert wieder

herauskrystallisiren. Wegen Mangel an Substanz konnte ich dieses interessante Zersetzungsproduct noch nicht weiter verfolgen. Eine kochende Lösung desselben mit gleichfalls kochendem kohlensaurem Ammoniak versetzt, ändert ihre Farbe nicht im Geringsten. Beim Kochen mit Bleihyperoxyd tritt eine schwache Gasentwicklung auf und aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Concentriren derselben und Erkalten kleine warzenförmige gelbliche Krystallgruppen aus, die sich unter dem Mikroscope aus einer großen Menge zarter nadelförmiger Krystalle zusammengesetzt zeigen. Mit dem, wie oben erwähnt, rein dargestellten, nach Entfernung aller Harnsäure durch Chlorammonium aus kalischer Lösung durch Kohlensäure gefällten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen krystallinischen Körper wurde die Elementaranalyse vorgenommen. Nach dem Trocknen im Wasserbade verlor der Körper bis 120° C. erhitzt nichts mehr an Gewicht und veränderte sich auch nicht im Geringsten.

0,393 Grm., bei 120° getrocknet, ergaben 0,641 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

Bei der qualitativen Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten :

| | | | | | | | |
|-------|----|-----|-----|-------|--------------|-------|-------------|
| I. | 31 | CC. | des | Gases | hinterließen | 8,5 | Stickstoff. |
| II. | 40 | " | " | " | " | 11 | " |
| III. | 42 | " | " | " | " | 11,5 | " |
| IV. | 40 | " | " | " | " | 11 | " |
| V. | 39 | " | " | " | " | 12 | " |
| <hr/> | | | | | | <hr/> | |
| 192 | | | | | | 57. | |

Es ergibt sich hieraus ein Verhältniß von Stickstoff zu Kohlensäure = 1 ; 2,5 ; also dasselbe wie im Xanthicoxyd.

Die aus den vorstehenden Daten berechnete procentische Zusammensetzung ist demnach :

| | |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 44,257 |
| Wasserstoff | 3,219 |
| Stickstoff | 40,820 |
| Sauerstoff | 11,704 |
| <hr/> | |
| 100,000. | |

Diese Zusammensetzung, von der des Xanthicoxyds und Guanins wesentlich unterschieden, führt zu der Formel: $C_5 H_2 N_2 O$ und daraus berechnet :

| | | |
|----------------|----|----------------|
| C ₅ | 30 | 44,117 |
| H ₂ | 2 | 2,941 |
| N ₂ | 28 | 41,176 |
| O | 8 | 11,766 |
| | | <hr/> 100,000. |

Es ergibt sich mithin aus dieser Analyse und der daraus berechneten Formel das interessante Resultat, daß dieser neue Körper Xanthicoxyd minus 1 Aeq. O ist und sich demnach von der Harnsäure : $C_5 H_2 N_2 O_3$ durch 2 Aeq. O, die er weniger enthält, unterscheidet. — Ich möchte für diesen neuen Körper den Namen *Hypoxanthin* in Vorschlag bringen. Die nahe Verwandtschaft mit dem Xanthicoxyd wird noch dadurch vergewissert, daß beide in dem Endproduct der Behandlung mit Salpetersäure denselben gelben, mit Kali sich rothfärbenden Körper liefern. Was dieser für eine Zusammensetzung besitze, sowie die übrigen obengenannten Zersetzungsproducte, hoffe ich noch nachtragen zu können, sobald ich mir mehr Material dazu werde verschafft haben. — Von Interesse ist jedenfalls das Zusammenvorkommen dieses Körpers mit der ihm in der Zusammensetzung so nahe stehenden Harnsäure. Ich habe es für überflüssig erachtet, auch diese letztere der Elementaranalyse zu unterwerfen, obschon ich die dazu nöthige Quantität rein erhalten habe. Die charakteristische Reaction derselben wurde mit dem durch Chlorammonium aus der kalischen Lösung beider Körper erhaltenen Niederschlage so rein erhalten, daß ich es nicht für nöthig hielt, sie vorzunehmen.

Um endlich den Zweifel zu beseitigen, daß das Hypoxanthin nur im Ochsenorganismus sich finde, erwähne ich noch, daß ich durch die bereitwillige Güte meiner beiden Collegen Kölliker und Virchow in den Stand gesetzt wurde, das

Hypoxanthin nicht nur in menschlicher Milz, und zwar in *allen Altersperioden*, sondern auch im Herzmuskel, und zwar in letzterem oft in solcher Menge, daß es sich beim Auskochen desselben nach dem Erkalten freiwillig abscheidet oder in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, aufzufinden. Die weiteren bei der Untersuchung der Milz erhaltenen Resultate, insbesondere die darin gleichfalls vorhandenen flüchtigen Säuren, *das Fehlen des Kreatins*, behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

Analyse von Blutmasse; von G. Roser.

Die unorganischen Bestandtheile des Bluts sind schon Gegenstand der Untersuchungen verschiedener Chemiker gewesen. Wir wissen, daß das Blut der verschiedenen Thiere hauptsächlich Chlornatrium, phosphorsaure Alkalien, Eisen, Kalk, Bittererde u. s. w. enthält. Es stehen jedoch nicht alle diese Substanzen in gleich inniger Beziehung zum Blut; das Chlornatrium zum Beispiel ist gewiß ein minder wesentlicher Bestandtheil als das Eisen; die Quantität des erstern kann je nach der Nahrung wechseln, während das letztere in einem bestimmten Verhältniß an die Blutkugeln gebunden ist. Auf Anrathen des Herrn Prof. Liebig machte ich mir nun zur Aufgabe, diejenigen unorganischen Bestandtheile des Bluts zu bestimmen, welche sich nicht durch Auswaschen des coagulirten Bluts mit Wasser entfernen lassen.

Es wurde zu diesem Zweck eine größere Menge gewöhnliches Ochsenblut durch Erwärmen coagulirt, die geronnene Masse von der Flüssigkeit durch Pressen geschieden, und hierauf so lange mit kaltem Wasser angerührt und wieder ausgepresst, bis das Waschwasser kein Chlornatrium mehr aufge-

nommen hatte; der Rückstand wurde sodann getrocknet und in der Muffel zu Asche verbrannt, was sich sehr leicht und rasch ausführen liefs.

Die Asche war ziegelroth, sehr locker und enthielt fast keine Kohle mehr. Ungeachtet ich aber eine grofse Menge Blut in Arbeit genommen hatte, so war die ganze Ausbeute von Asche doch so unbedeutend, dafs die Analyse sehr dadurch erschwert wurde.

Es gaben nämlich :

- I. 2,746 Grm. coagulirtes, ausgewaschenes und getrocknetes Blut 0,024 Grm. Asche oder 0,87 pC.
- II. 1,856 Grm. einer anderen Bereitung 0,008 Grm. Asche oder 0,43 pC.
- III. 2,459 Grm. einer anderen Darstellung 0,034 Grm. Asche oder 1,38 pC.
- IV. 3,839 Grm. einer neuen Bereitung 0,025 Grm. Asche oder 0,65 pC.

Die qualitative Analyse zeigte die Anwesenheit von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Natron, Kali, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselerde und Spuren von Chlor.

Kohlensäure konnte keine wahrgenommen werden; ebenso wenig liefsen sich schwere Metalle nachweisen, obgleich ich die Lösung der Asche längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt hatte und damit stehen liefs. — Kieselsäure ist schon sonst im Blut gefunden worden; sie könnte freilich auch daher rühren, dafs bei den verschiedenen Operationen etwas Sand hinzugekommen und ein Theil durch das Alkali derselben aufgeschlossen wurde.

Der Gang, der bei der quantitativen Analyse eingeschlagen wurde, war folgender: die Asche wurde in Salzsäure gelöst und aus der Lösung zuerst die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Sodann wurde mit Ammoniak neutralisirt, etwas Essigsäure wieder zugesetzt und durch Kochen das Eisen-

oxyd mit der Phosphorsäure niedergeschlagen. Aus dem Filtrat wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, dann die Flüssigkeit eingedampft, die Ammoniaksalze durch Glühen verjagt und der Rückstand mit Zusatz von Quecksilberoxyd geglüht, um die Magnesia abzuscheiden. Die Alkalien wurden dann berechnet, indem ich das Gesamtgewicht der schwefelsauren Salze und die Menge der Schwefelsäure darin bestimmte.

Die Trennung des Eisenoxyds von der Phosphorsäure führte ich nach der Methode aus, welche Fresenius in Erdmann's und Marchand's Journal Bd. 45, S. 257 angegeben hat. Das Eisenoxyd wurde durch Kochen der Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak in Oxydul übergeführt; nachdem die schweflige Säure verjagt war, wurde essigsaures Natron und tropfenweise Chlorwasser zugefügt, bis der zuerst weißse Niederschlag sich in einen röthlichen verwandelte. Dieser Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst und mittelst Ammoniak und Schwefelammonium die Phosphorsäure vom Eisen getrennt. Die Phosphorsäure wurde durch ein Bittererdesalz und Ammoniak gefällt, das Eisen mit dem übrigen vereinigt, zusammen oxydirt und mit Ammoniak gefällt. Ich hatte mich durch directe Versuche überzeugt, dafs, wenn die Menge der Phosphorsäure im Verhältnifs zum Eisen gering ist, man nach dieser Methode viel bessere Resultate bekommt, als wenn man versucht, die ganze Menge Eisen mittelst Schwefelammonium von der Phosphorsäure zu trennen. — Schwefelsäure und Chlor wurden aus besondern Portionen Asche bestimmt.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende

A) Asche von coagulirtem Blut, das nur mit kaltem Wasser behandelt worden war *).

*)

A. Analytische Data.

1,012 Grm. Asche gaben 0,0312 Chlorsilber.

1,1340 „ „ „ 0,1963 Sand und Kohle, 0,0180 Kiesel-

| | | | |
|-------------------|----------------|------------------------------|---------------|
| Kieselsäure . . . | 1,587. | Nach Abzug von Kohle u. Sand | 1,80 |
| Eisenoxyd . . . | 47,901 | " " " " " " | 54,72 |
| Phosphorsäure . . | 0,617 | " " " " " " | 0,69 |
| Kalk | 9,644 | " " " " " " | 11,02 |
| Bittererde . . . | 4,550 | " " " " " " | 5,19 |
| Alkalien | 14,901 | " " " " " " | 17,03 |
| Schwefelsäure . . | 7,528 | " " " " " " | 8,60 |
| Chlor | 0,811 | " " " " " " | 0,92 |
| Kohle und Sand | 13,430 | " " " " " " | " |
| | <u>100,969</u> | | <u>99,97.</u> |

B. Asche von Blut, welches nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser auch mit Alkohol und Aether extrahirt worden war.

erde, 0,5497 Eisenoxyd, 0,2656 schwefelsauren Kalk, 0,0110 phosphorsaure Magnesia, 0,0703 Magnesia und 0,363 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,5588 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde.

B. Analytische Data.

- I. 0,610 Grm. Asche gaben 0,037 Sand und Kohle, 0,0112 Kieselerde, 0,2862 Eisenoxyd, 0,0303 phosphorsaure Magnesia, 0,175 schwefelsauren Kalk, 0,0225 Magnesia und 0,011 phosphorsaure Magnesia, 0,196 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,3183 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde.
- II. 0,610 Grm. Asche gaben 0,010 Kieselerde, 0,1568 schwefelsauren Baryt, 0,1948 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,3112 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde; 0,027 phosphorsaure Magnesia und 0,2840 Eisenoxyd.

C. Analytische Data.

- I. 0,567 Grm. Asche gaben 0,0438 Sand und Kohle, 0,0111 Kieselerde, 0,012 Magnesia, 0,2730 Eisenoxyd, 0,0730 phosphorsaure Magnesia, 0,2045 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,3335 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde.
- II. 0,558 Grm. Asche gaben 0,047 Sand und Kohle, 0,0095 Kieselerde, 0,0975 schwefelsauren Baryt, 0,1188 schwefelsauren Kalk, 0,2675 Eisenoxyd und 0,0705 phosphorsaure Magnesia.

| | I. | II. | Nach Abzug von Kohle u. Sand |
|-----------------|---------------|--------|------------------------------|
| Kieselsäure . . | 1,837 | 1,629 | 1,89 |
| Eisenoxyd . . | 46,917 | 46,557 | 51,06 |
| Phosphorsäure . | 3,141 | 2,907 | 3,30 |
| Kalk | 11,826 | " | 12,89 |
| Bittererde . . | 4,312 | " | 4,71 |
| Natron | 13,181 | 11,724 | 13,60 |
| Kali | 1,108 | 2,583 | 2,01 |
| Schwefelsäure . | 8,815 | " | 9,63 |
| Chlor | 0,811 | " | 0,88 |
| Kohle und Sand | 6,065 | 6,065 | " |
| | <u>98,013</u> | | <u>99,97.</u> |

C. Asche von Blut, das mit heißem Wasser behandelt worden war.

| | I. | II. | Nach Abzug von Kohle u. Sand |
|-----------------|---------------|--------|------------------------------|
| Kieselsäure . . | 1,957 | 1,702 | 2,01 |
| Eisenoxyd . . | 48,148 | 47,939 | 52,81 |
| Phosphorsäure . | 8,265 | 8,111 | 9,00 |
| Kalk | 8,766 | " | 9,63 |
| Bittererde . . | 2,292 | " | 2,52 |
| Natron | 15,116 | " | 16,61 |
| Kali | 0,769 | " | 0,84 |
| Schwefelsäure . | 5,992 | " | 6,58 |
| Kohle und Sand | 7,901 | 8,422 | " |
| | <u>99,208</u> | | <u>100,00.</u> |

Vergleicht man diese Analysen mit den Aschenuntersuchungen, wobei das Blut als Ganzes eingedampft und verbrannt wurde, so findet man, daß hauptsächlich Chlornatrium und phosphorsaure Alkalien sich durch Wasser aus dem coagulirten Blut auswaschen lassen, während Kalk, Magnesia und Schwefelsäure im gleichen Verhältniß zurückbleiben wie das Eisenoxyd. Von der Phosphorsäure bleibt nur der kleinere Theil bei der organischen Substanz zurück.

Es ergibt sich hieraus, daß das Eisen in dem Blute nicht in einer phosphorhaltigen Verbindung vorkommt. Die geringe Menge von Phosphorsäure, welche in den untersuchten Aschen enthalten war, reichte noch nicht zur Bildung von $3 \text{ CaO}, \text{PO}_5$ und $3 \text{ MgO}, \text{PO}_5$ aus.

Fundamentalversuche über die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile organischer Körper; von Adolph Strecker.

Gewinnung der Asche.

Die Wichtigkeit der unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen und Thieren ist allgemein anerkannt: Physiologen und Landwirthe verlangen von dem Chemiker Aufschluß über die Zusammensetzung der Aschen in den Thier- und Pflanzenstoffen, und als Folge hiervon sehen wir die Veröffentlichung zahlreicher Aschenanalysen. Es wirft sich hierbei von selbst die Frage auf: Können wir die Resultate der mit Sorgfalt ausgeführten Analysen für den Ausdruck der Wahrheit halten? Entspricht die gefundene Zusammensetzung der Asche in der That den in dem untersuchten Körper enthaltenen unorganischen Bestandtheilen?

Es ist bis jetzt noch niemals mit Bestimmtheit ausgesprochen worden, welche von den in einem organischen Stoffe enthaltenen Elementarbestandtheilen wir zu den unorganischen rechnen müssen; man hat sich gewöhnlich damit begnügt, die beim Verbrennen organischer Substanzen zurückbleibenden Theile als »feuerbeständige« oder als »Aschenbestandtheile« zu bezeichnen. Diese Frage ist von der größten Wichtigkeit, denn je nach ihrer Beantwortung wird die Zusammensetzung der unorgani-

schen Stoffe in einem organischen Körper wesentlich verschieden angegeben werden müssen. So enthält z. B. die Galle der meisten Thiere Schwefel in einer organischen Verbindung (Choleinsäure), welche wir für sich frei von »Asche« darstellen können; sie enthält aber außerdem schwefelsaure Salze (in geringer Menge), die wir gleichfalls ohne Zerstörung der organischen Substanz zu isoliren vermögen. Es fragt sich nun, sollen wir bei der Angabe der unorganischen Bestandtheile der Galle den in der Choleinsäure enthaltenen Schwefel mit angeben — und in welcher Form — oder sollen wir nur den in der Form von Schwefelsäure in der unzersetzten Galle enthaltenen Schwefel in Rechnung bringen? Eine Aschenanalyse der Ochsen-galle von Hrn. Weidenbusch *) giebt 6,4 pC. Schwefelsäure an; dieß ist weit mehr, als dem Gehalt der frischen Galle an Schwefelsäure entspricht, aber viel weniger (worauf in der angeführten Abhandlung schon aufmerksam gemacht wird), als dem Gehalt der Galle an Schwefel überhaupt entspricht. Je nachdem wir nun der einen oder der anderen der oben berührten Ansichten folgen, müssen wir in der Zusammensetzung der Asche eine Aenderung eintreten lassen, welche sich bei der Berechnung in Procenten auf alle Bestandtheile erstreckt.

Der nämliche Fall tritt bei fast allen Thier- und Pflanzenstoffen ein; sie enthalten größtentheils Schwefel in organischer Verbindung, wenn auch in geringerem Verhältniß als die Ochsen-galle. In ähnlicher Weise finden wir in der, beim Verbrennen organischer Substanzen hinterbleibenden Asche, Kohlensäure, welche nicht, oder nur zum Theil als solche in dem organischen Körper enthalten war. Man hat diese in vielen veröffentlichten Analysen als nicht zu der Zusammensetzung der Asche gehörig, abgezogen und den Rest auf 100 Thle. berechnet. Es ist aber wohl kein Zweifel daran, daß die in der Form kohlensaurer

*) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 389.

Salze in der organischen Substanz enthaltene Kohlensäure als zu den unorganischen Bestandtheilen gehörig betrachtet werden muß. Aehnliche Verhältnisse beobachten wir beim Phosphor und auch beim Eisen, welches letzteres, in dem Blutroth z. B., in organischer Verbindung enthalten ist.

Ich habe diese Frage angeregt, ohne jedoch im Stande zu seyn, sie zur Entscheidung zu bringen; gelänge es, die organischen Substanzen, ohne sie zu zerstören, von den unorganischen Salzen zu trennen, so wäre damit die Aufgabe gelöst, und es würde in diesem Falle Niemand den in der organischen Substanz enthaltenen Schwefel, Phosphor etc. den unorganischen Stoffen zurechnen. Unser Streben muß daher darauf gerichtet seyn, eine derartige Zerlegung möglich zu machen, und wenn dieses auch noch in weitem Felde stehen mag, so können mit Umsicht angestellte Versuche mit dem nicht zerstörten organischen Körper, uns auch jetzt schon werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung liefern. So sind wir in den meisten Fällen im Stande, in den organischen Substanzen, ohne sie zu zerstören, den Gehalt an Schwefelsäure zu bestimmen und häufig wird es uns gelingen, durch Versuche zu ermitteln, ob die Phosphorsäure in denselben mit ein, zwei oder drei Aeq. Basis verbunden ist.

Eine derartige Unterscheidung zwischen den, einen integrierenden Theil der organischen Substanz bildenden Elementarstoffen, und den dieser beigemengten unorganischen Salzen hat übrigens nur in theoretischer Beziehung Wichtigkeit: für andere Zwecke ist es nothwendig, alle in dem organischen Körper enthaltenen Elemente, mit Ausnahme von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, zu bestimmen, einerlei, in welcher Verbindungsweise dieselben enthalten seyn mögen.

Versuchen wir nun die im Eingange dieser Abhandlung aufgeworfene Frage zu beantworten, ob die Resultate der Aschenanalysen in der That die Zusammensetzung der unorganischen

Bestandtheile der Pflanzen- und Thiersubstanzen ausdrücken, so müssen wir davon absehen, daß alle Elemente des organischen Stoffes, mit Ausnahme von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, in die Zusammensetzung der Asche eingetreten sind, da nach keinem der bisher angewandten Verfahren sämtlicher Schwefel der organischen Substanz in der Asche zurückblieb. Es wäre demnach nur noch zu beantworten, ob wenigstens die übrigen Bestandtheile in dem Verhältniß erhalten wurden, wie solche in dem organischen Körper vorhanden sind. Diese Frage läßt sich natürlich nicht absolut entscheiden, so lange nicht durch directe Versuche die den verschiedenen Methoden der Analyse eigenthümlichen Fehlerquellen ermittelt sind; aber die Vergleichung der nach verschiedenen Methoden ausgeführten Aschenanalysen desselben organischen Stoffes lehrt uns wenigstens, daß hierbei keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden, daß also, wenn nicht alle, doch einige der Methoden zu ungenauen Ergebnissen führen.

Die neuerdings veröffentlichten, auf Veranlassung des preussischen Landesöconomiocollegiums ausgeführten, Aschenanalysen *) ergeben, daß der Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Asche von Erbsen und der von Rapssamen ebenso groß ist, wie der Unterschied zweier Aschen von Erbsen oder von Raps. Man könnte diese Verschiedenheit einem veränderlichen Gehalt der Samen an Aschenbestandtheilen zuschreiben; aber abgesehen davon, daß eine so sehr wechselnde Zusammensetzung der Asche von Früchten sehr wenig wahrscheinlich erscheint, wird diese Ansicht dadurch widerlegt, daß derselbe Samen, bei der von verschiedenen Chemikern ausgeführten Analyse eine abweichende Zusammensetzung ergab **). Die

*) Pharm. Centrbl. 1849. S. 771 ff.

**) Z. B. dieselben Erbsen gaben 41,2—46,3 pC. Phosphorsäure und 31,3—42,6 pC. Kali; ebenso Rapssamen 44—47 pC. Phosphorsäure und 24,4—22,7 pC. Kali. (Pharm. Centrbl. 1849. S. 771 ff.)

übereinstimmenden Resultate, welche bei der Analyse der grossen Anzahl von Mineralien erhalten wurden, zeigen auf das Deutlichste, dass die erwähnten Abweichungen nicht in der eigentlichen Analyse ihren Ursprung haben können, sondern dass die Schwierigkeit darin liegt, die unorganischen Bestandtheile der organischen Körper in der zur Analyse geeigneten Form zu erhalten. Zu demselben Schlusse wurde Hr. H. Rose schon früher dadurch geführt, dass er bei der Bestimmung der Aschenbestandtheile in demselben Stoffe nach verschiedenem Verfahren sehr abweichende Resultate erhielt.

Es war daher von der grössten Wichtigkeit, die verschiedenen Methoden der Gewinnung der Asche einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen und ich folgte gern der Aufforderung des Hrn. Prof. Liebig, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Was die ältere Methode der Gewinnung der Asche, durch Verbrennen des organischen Körpers in einem zwischen Kohlen schief gestellten Tiegel betrifft, so hat schon H. Rose *) nachgewiesen, dass man durch sie bei den meisten Substanzen in Betreff des Chlor- und Kohlensäuregehalts unrichtige Resultate erhalten muss, sowie schon vor längerer Zeit Erdmann **) dargelegt hat, dass in vielen Fällen hierbei ein Verlust von Phosphorsäure eintreten muss. Auch auf die Verbrennung in einem Strom von Sauerstoffgas glaubte ich meine Versuche nicht ausdehnen zu müssen, weil H. Rose ***) die hierbei stattfindenden Uebelstände genügend hervorgehoben hat. Es blieben hiernach zwei Methoden zur Prüfung übrig: die von Erdmann zuerst eingeführte Einäscherung in der Muffel und das neuerdings von H. Rose †) empfohlene Verfahren.

*) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 348.

**) Diese Annal. Bd. 54, S. 353.

***) Pogg. Annal. Bd. 70, S. 457 und Bd. 76, S. 342.

†) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 305 ff.

*Methode der Aschenanalyse nach H. Rose *).*

Die organischen Stoffe werden in festem Zustand in hessische oder Chamottetiegel gebracht, deren Deckel in der Mitte mit einem kleinen Loch versehen ist — welches später mit einem Kreidestöpsel verschlossen wird — die Fugen zwischen Tiegel und Deckel mit Lehm lutirt und der Tiegel hierauf zu schwacher Rothgluth erhitzt. Die Untersuchung der verkohlten Masse zerfällt in drei Theile :

Erster Theil. Die möglichst fein zerriebene Kohle wird in einer Platinschale längere Zeit mit Wasser ausgekocht, filtrirt und so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit verdampft, nur einen „geringen“ Rückstand hinterlassen. Es ist nicht gut möglich, so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdampfen gar keinen Rückstand hinterläßt, da sich beständig etwas phosphorsaure Kalkerde auflöst; es ist daher besser, gegen das Ende des Auswaschens die Flüssigkeit auf einen Chlorgehalt zu prüfen; so lange die durch Silberlösung etwa entstehende Trübung durch Salpetersäure nicht verschwindet, muß das Auswaschen fortgesetzt werden. Beim Kochen der verkohlten organischen Substanzen mit Wasser konnte keine Ammoniakentwicklung bemerkt werden, woraus Rose auf die Abwesenheit von alkalischen Cyanmetallen oder cyansauren Alkalien in der verkohlten Masse schließt. Bei Gegenwart bedeutender Mengen von alkalischen Chlormetallen muß das Auswaschen oft *mehrere Wochen* fortgesetzt werden. Der wässerige Auszug wird verdampft, der Rückstand gewogen und analysirt.

Zweiter Theil. Die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse wird mit Salzsäure längere Zeit ausgekocht; man filtrirt und

*) Da dieses Verfahren nicht allen Lesern der Annalen bekannt seyn wird, so erscheint es zum Verständnisse nothwendig, dasselbe kurz mitzutheilen.

wäscht mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser so lange aus, bis einige Tropfen des Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Die filtrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale bis beinahe zur Trockniss abgedampft. Das Gewicht des trocknen Rückstandes kann nicht genau bestimmt werden; in demselben sind übrigens die Alkalien als Chlormetalle enthalten, während sie in der durch Wasser erschöpften Kohle als phosphorsaure Salze enthalten waren. „Denn ist die Kohle mit Wasser ausgewaschen und man behandelt einen Theil davon mit Salpetersäure, so erhält man in der erhaltenen Lösung keine Trübung durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung.“

In der durch Abdampfen erhaltenen Masse werden nun, nach näher beschriebenen Verfahren, die Kieselsäure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Alkalien bestimmt, in manchen Fällen außerdem noch die Schwefelsäure. Die Kohlensäure berechnet man entsprechend der Menge von Kalk und Magnesia, welche nach Zusatz von Ammoniak in Lösung blieb.

Dritter Theil. Dieser Theil umfaßt die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile, welche in der durch Wasser und Salzsäure erschöpften verkohlten Masse enthalten sind. Letztere wird getrocknet und mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid befeuchtet, die feuchte Masse erst gelinde, dann aber stärker erhitzt, so daß sie zu glühen anfängt. Die Kohle verbrennt hierbei langsam unter Chlorentwicklung. In der Regel ist ein zweimaliges Befeuchten mit Platinchlorid und Erhitzen zur vollständigen Verbrennung der Kohle hinreichend. Der erhaltene Rückstand ist, wenn alle Kohle verbrannt ist, von rein aschgrauer Farbe. Er muß, ehe man ihn mit Salzsäure behandelt, in einem Strom von Wasserstoff geglüht werden, um die Doppelverbindungen des Platinchlorids mit alkalischen Chlormetallen zu zerstören. Die mit Wasserstoffgas behandelte

Masse wird in einem Kolben mit Salzsäure digerirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die erhaltene Lösung wird auf ähnliche Art analysirt, wie der salzsaure Auszug der verkohlten Masse. Das ungelöst gebliebene Platin enthält noch Sand und Kieselerde; es wird in Königswasser gelöst, und Sand und Kieselerde durch Kochen mit kohlensaurem Natron geschieden.

Wenn man nun zu dem, durch die Analyse des wässerigen Auszugs erhaltenen Theil der Aschenbestandtheile, die in dem salzsauren Auszug und die durch Verbrennen der ausgelaugten Kohle erhaltenen Metalle, als Oxyde berechnet, sowie die darin gefundene Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Kieselsäure addirt, so erhält man die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile des untersuchten organischen Stoffs, welche man auf 100 Theile berechnet.

Wie leicht einzusehen, hat die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile organischer Stoffe nach dieser Methode ihre bedeutenden Schwierigkeiten: sie erfordert viele Apparate, indem stets in Platingefäßen abgedampft und überhaupt alles Wasser in Metallgefäßen kochend gemacht werden muß; eine einzige Analyse nimmt viel Zeit (unter Umständen mehrere Monate) in Anspruch; so erforderte nur das Auswaschen der Blatkohle mit Wasser *vierzehn Tage*; sie verlangt große manuelle Geschicklichkeit, indem von dem Momente an, in welchem die Kohle zuerst mit Wasser behandelt wird, durch die große Reihe auf einander folgender Operationen hindurch Nichts verloren gehen darf. Ein einziger Fehler macht das Resultat der ganzen Analyse werthlos, sie muß von Neuem angefangen werden. Die Methode entbehrt ferner der Controle, welche man bei den gewöhnlichen Mineralanalysen besitzt, daß die Summe der gefundenen Bestandtheile gleich dem Gewicht der zur Analyse verwendeten Substanz ist. Es müssen endlich *alle Bestandtheile* aus derselben Lösung bestimmt werden, so daß

ein sehr häufiges Filtriren und Entfernen der zugesetzten Reagentien nothwendig ist. Aber alle diese Bedenken verlieren jede Wichtigkeit, wenn die nach obiger Methode erhaltenen Resultate in der That der Wahrheit näher kommen, als die nach einer anderen der bekannten Methoden gewonnenen. Mag dann auch immerhin die Zahl der bekannt werdenden Aschenanalysen sich verringern; der Werth der Analysen ist unabhängig von ihrer Anzahl, er hängt nur von ihrer Genauigkeit ab. Insbesondere wäre aber diese Methode unentbehrlich, wenn die Folgerungen, welche H. Rose aus den unter seiner Leitung gewonnenen Resultaten zog, in der That begründet sind. Es sind dieß folgende: Die unorganischen Bestandtheile sind in den Thieren und Pflanzen in zwei verschiedenen Formen enthalten; zum Theil sind dieselben vollständig oxydirt (*teleoxydische Körper*), zum anderen Theil aber in unoxydirtem Zustand (*anoxysche Körper*) in einer eigenthümlichen Weise, welche bis jetzt nicht ergründet werden konnte, mit dem organischen Stoffe verbunden. Es scheinen vorzugsweise Proteinverbindungen zu seyn, »welche sich mit den Verbindungen der Phosphor enthaltenden Radicale mit Metallen zu vereinigen scheinen.« Als erstere bezeichnet Rose diejenigen, welche durch Wasser und Salzsäure sich aus der verkohlten Masse ausziehen lassen; die letzteren bleiben zurück und werden erst durch Verbrennen in der Form von Oxyden erhalten.

Die Thatsachen, worauf sich die Hypothese H. Rose's stützt, sind folgende: Wenn man einen organischen, aschenhaltigen Stoff verkohlt und die Kohle mit Wasser und Salzsäure auslaugt, so bleiben häufig in der Kohle ansehnliche Mengen unorganischer Bestandtheile zurück, und letztere hinterläßt beim Verbrennen eine Asche, deren Menge in manchen Fällen mehr beträgt, als die Summe der durch Wasser und Salzsäure ausgezogenen Bestandtheile. So fand Hr. Weber in 100 Grm. Erbsen und in 100 Grm. Erbsenstroh nach dem Verkohlen:

| | Erbsen | Erbsenstroh |
|------------------------------------|------------|-------------|
| Im wässerigen Auszug | 0,380 Grm. | 1,417 Grm. |
| Im salzsauren Auszug | 0,356 " | 3,458 " |
| Durch Einäscherung des Rückstandes | 0,909 " | 0,375 " |

In ähnlicher Weise gab das verkohlte Ochsenblut :

| | |
|------------------------------------|------------|
| Im wässerigen Auszug | 3,920 Grm. |
| Im salzsauren Auszug | 0,389 " |
| Durch Einäscherung des Rückstandes | 2,128 " |

Es ließen sich verschiedene Ursachen annehmen, weshalb die verkohlten organischen Substanzen an Wasser und Salzsäure nicht sämtliche Salze abgeben. H. Rose stellte eine Anzahl Versuche an, welche ihm bewiesen, daß die Kohle nicht die unorganischen Salze einhülle und so vor den Auflösungsmitteln schütze: er zerrieb die durch Wasser und Salzsäure erschöpfte Hefenkohle auf's Feinste und versuchte nun durch Wasser und Salzsäure die unorganischen Stoffe auszuziehen, aber beide Lösungsmittel nahmen nur unwägbare Mengen von feuerbeständigen Bestandtheilen auf, und die rückständige Kohle hinterließ nach dem Verbrennen dieselbe bedeutende Aschenmenge, wie die nicht zerriebene. H. Rose fügt indessen hinzu, man könne annehmen, daß die äußerst feinen Bläschen durch das Zerreiben auf der Agatplatte nicht zerrissen wurden. Daß ferner nicht die Verwandtschaft der Kohle zu gewissen Salzen die Ursache der zu erklärenden Thatsache sey, schließt Rose daraus, daß die Menge der Asche zu beträchtlich sey, indem die Salze, welche die Kohle aufgenommen hat, durch lange Behandlung mit Wasser endlich ganz von derselben getrennt werden könnten. Rose mengte schwefelsaures Kali und phosphorsaure Kalkerde mit Zucker, verkohlte das Gemenge und zog es mit Wasser und Salzsäure aus; die rückständige Kohle hinterließ bei der Verbrennung keine Spur von Asche. Andere Erklärungen, wonach man in der Kohle Phosphormetalle, in Säuren unlösliche

metaphosphorsaure Salze u. s. w. annehmen könne, wies Rose als unstatthaft nach.

H. Rose glaubte hiernach die Ansicht fest begründet, daß die von der Kohle zurückgehaltenen unorganischen Bestandtheile in organischer Verbindung in den Pflanzen- und Thierstoffen enthalten seyen. Er giebt an, daß die Untersuchungen vollkommen das bestätigt haben, was sich beim Nachdenken über diesen Gegenstand von selbst ergeben hatte. So liefs sich voraussehen, daß in den Pflanzen die Menge der anoxydischen Bestandtheile gröfser sey in den Endproducten der Vegetation, den Samen, als in den Pflanzentheilen, die in näherer Berührung mit dem Boden stehen. Das umgekehrte Verhältnifs liefs sich bei den Thierstoffen erwarten; die letzten Producte des Umsatzes (der Harn z. B.) werden vorzugsweise teleoxydische Bestandtheile, die ersten (Blut z. B.) mehr anoxydische Bestandtheile enthalten.

Wenn nun gleich eine richtige Theorie viele Verhältnisse vorherzubestimmen erlauben mufs, so ist doch umgekehrt ein Eintreffen des Vorhergesagten kein Beweis für die Richtigkeit einer Theorie. In der That zeigen die folgenden Versuche, daß obige Theorie der Wahrheit nicht entspricht.

Hr. Roser hat in den im Vorhergehenden veröffentlichten Versuchen gezeigt, daß das in der Wärme coagulirte Blut, bei der Behandlung mit Wasser, an dieses den gröfsten Theil der unorganischen Salze abgibt und daß der gut ausgewaschene und getrocknete Rückstand bei dem Verbrennen nur 0,4 pC. Asche hinterläfst, welche über die Hälfte ihres Gewichts an Eisenoxyd enthält. Da nun das eingetrocknete Blut nach Playfair und Böckmann *) 4,4 pC. Aschenbestandtheile hinterläfst, so mußten in dem wässerigen Auszug des eingetrockneten Blutes die von Rose vermutheten organischen Verbindungen

*) Handwörterbuch der Chemie Bd. I, S. 897.

enthalten seyn, welche $\frac{1}{2}$ des ganzen Aschengehalts des Blutes (vergl. S. 348) in sogenannt anoxydischer Form enthalten. Ich habe daher durch Behandlung im Wasserbade bei 100° coagulirtes Blut mit kochendem Wasser ausgezogen, und die klare, nur schwach gefärbte, wässerige Lösung in einer Platinschale eingedampft. Sie hinterliefs einen im Verhältniß zu dem ungelöst gebliebenen Coagulum unbeträchtlichen Rückstand. Dieser wurde im geschlossenen Platintiegel verkohlt und die Kohle auf die von Rose angegebene Weise mit Wasser und Salzsäure behandelt. Die ausgewaschene Kohle hinterliefs beim Verbrennen im Platintiegel nur eine Spur von Asche, welche fast ganz aus Eisenoxyd und etwas Phosphorsäure bestand. Ein anderer Theil des verkohlten Rückstandes wurde, ohne ihn auszulaugen, im Platintiegel verbrannt.

0,762 Grm. dieser Kohle hinterliessen 0,622 Grm. Asche, oder 81,6 pC.

0,845 Grm. derselben Kohle hinterliessen, nach der Behandlung mit Wasser und Salzsäure, verbrannt 0,005 Grm. Asche, oder 0,6 pC.

Während also das Blut, wenn es für sich verkohlt wird, einen Rückstand liefert, welcher $\frac{1}{2}$ der ganzen Aschenmenge bei der Behandlung mit Salzsäure zurückhält, kann man auf die angegebene Weise, indem man das Albumin von der Lösung abscheidet und beide einzeln verkohlt, über $\frac{1}{10}$ des ganzen Aschengehalts durch Behandlung mit Wasser und Salzsäure in Lösung erhalten und es bleibt nicht $\frac{1}{10}$ zurück. Dieses Verhältniß wird übrigens noch gröfser, wenn man bedenkt, dafs das Coagulum nicht mit Säuren, sondern nur mit Wasser ausgezogen wurde, dafs mithin die in dieser Flüssigkeit unlöslichen Salze bei dem Albumin zurückbleiben mußten.

Wir ersehen aus diesem Versuch, dafs die in dem Blute angenommenen anoxydischen Bestandtheile (abgerechnet das Eisen des Blutfarbstoffs, welcher zum Theil bei dem coagulirten

Albumin zurückblieb, zum kleineren Theil in Lösung überging) weder in dem Rückstande, noch in der Lösung aufzufinden sind; durch die Coagulation ist das Blut aus einer s. g. meroxydischen in eine s. g. teleoxydische Substanz verwandelt worden. Dieser einzige Versuch zeigt hinlänglich, daß in dem Blute keine Verbindungen existiren, welche Kalium, Natrium u. s. w. in organischer Verbindungsweise enthalten; er gibt aber auch Aufschluß über die Ursache, weshalb man aus der Blutkohle die unorganischen Substanzen nicht vollständig ausziehen kann.

Wenn wir das ganze Blut bei abgehaltener Luft erhitzen, so enthält die verkohlte Masse 12—15 pC. Aschenbestandtheile, von welchen sich nach H. Rose nur $\frac{1}{2}$ mit Wasser und Salzsäure ausziehen läßt; indem wir aber die bei 100° coagulirbaren Bestandtheile abscheiden, deren Menge im Verhältniß zu der gelöst bleibenden Substanz äußerst groß ist (nach Lecanu, Dumas und Prevost über 94 pC. des trocknen Blatrückstandes) und welche, da sie Wasser imbibiren, sich auswaschen lassen, so erhalten wir beim Eindampfen der Lösung eine Kohle, welche über 80 pC. Asche hinterläßt, und diese Kohle läßt sich durch Wasser und Salzsäure so gut wie vollständig ausziehen. Es ist daher klar, daß die Kohle des coagulirten Blutes die Aschenbestandtheile in dem verkohlten Blut zurückhält, sey es nun indem sie diese umhüllt — was am wahrscheinlichsten erscheint — oder durch chemische Verwandtschaft bindet.

Es lassen sich hiermit viele den Chemikern bekannte Vorgänge vergleichen; ich erinnere nur an die Scheidung des Goldes vom Silber: Jedermann weiß, daß, sobald in einer Legirung die Menge des Goldes im Verhältniß zu der des Silbers eine gewisse Grenze übersteigt, sich letzteres Metall durch Behandlung mit Salpetersäure nicht ausziehen läßt; vermehren wir die Menge des Silbers, so sind wir im Stande *sämmtliches* Silber durch Scheidewasser von dem Golde zu trennen. Es ist klar, daß nicht die Verwandtschaft des Goldes zum Silber dieses vor dem Angriff der Sal-

petersäure schützt, sondern dafs letzteres von dem Golde eingehüllt ist und von dem Lösungsmittel nicht erreicht wird. Ganz dasselbe Verhalten beobachten wir bei der Blutkohle. Bei einem gewissen Verhältnifs der Menge der Kohle zu der Menge der Asche wird ein Theil der Aschenbestandtheile vor der Berührung mit den Lösungsmitteln geschützt; ist dagegen die Aschenmenge gröfser, so läfst sich die Kohle vollständig, oder bis auf eine verschwindend kleine Menge von Aschenbestandtheilen befreien. Bei der Darstellung der Blutlaugenkohle, welche zum Entfärben von Flüssigkeiten eine häufige Anwendung in unseren Laboratorien findet, wird bekanntlich das Blut mit kohlensaurem Kali eingedampft und verkohlt. Diese Kohle läfst sich durch Behandlung mit Wasser und Salzsäure von allen unorganischen Bestandtheilen, mit Ausnahme von Eisen, befreien. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali wird die Kohle poröser; sie verliert den Glanz (wie das feinertheilte Platin) und weil sie feiner zertheilt ist, lassen sich durch die geeigneten Lösungsmittel nicht blofs das zugesetzte kohlensaure Kali, sondern alle Aschenbestandtheile bis auf Eisen von ihr trennen. In dem einen Falle umschliesst die Kohle die Salze, in dem anderen werden die Theilchen der Kohle durch Salztheile getrennt.

Es liefs sich nach dieser Ansicht mit Bestimmtheit voraussagen, unter welchen Umständen die Kohle sich frei von Asche werde darstellen lassen und unter welchen Bedingungen dies unausführbar sey. Wie erwähnt, hat H. Rose gefunden, dafs eine salzhaltige Zuckerkohle sich durch Wasser und Salzsäure *vollständig* von unorganischen Stoffen befreien liefs: in diesem Falle mufs die zugefügte Salzmenge im Verhältnifs zu der Menge der Kohle sehr grofs gewesen seyn. Ich habe Zucker mit den Lösungen von essigsaurem Kali, phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia vermengt, die Mischung abgedampft und verkohlt. Die Kohle wurde genau nach Rose's Vorschrift

mit Wasser und Salzsäure behandelt. Die ausgewaschene Kohle hinterließ beim Verbrennen in der Muffel eine beträchtliche Menge von Asche, welche alkalische Chlormetalle, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Magnesia enthielt.

Folgendes sind die hierbei erhaltenen Zahlenresultate :

4,585 Grm. obiger Zuckerkohle hinterließen beim Verbrennen für sich 0,364 Grm. Asche oder 7,9 pC.

30,60 Grm. derselben Kohle gaben nach der Behandlung mit Wasser und Salzsäure 0,623 Grm. Asche oder 2,0 pC.

Es war demnach der vierte Theil sämtlicher Aschenbestandtheile von der Kohle zurückbehalten worden.

Um mit Thierstoffen ähnliche Versuche anzustellen, habe ich durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure aschenfreies Casein bereitet. Dieses Casein wurde in Kali gelöst, die Lösung mit Salmiak, phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia versetzt und abgedampft. Die durch Glühen des Rückstandes bei abgehaltener Luft erhaltene Kohle wurde endlich in derselben Weise, wie früher, behandelt.

I. 1,345 Grm. Casein gaben beim Verbrennen für sich keine wägbare Aschenmenge.

II. 0,676 Grm. der salzhaltigen Caseinkohle hinterließen beim Verbrennen in der Muffel 0,213 Grm. Asche oder 31,5 pC.

2,715 Grm. derselben Kohle gaben nach dem Auslaugen mit Wasser und Salzsäure 0,014 Grm. Asche oder 0,5 pC.

III. 0,501 Grm. einer anderen salzhaltigen Caseinkohle gaben 0,109 Grm. Asche oder 21,7 pC.

1,190 Grm. derselben Kohle gaben nach dem Auslaugen mit Salzsäure 0,036 Grm. Asche oder 3,0 pC.

IV. 2,550 Grm. einer dritten salzhaltigen Caseinkohle gaben 0,236 Grm. oder 9,2 pC. Asche.

3,100 Grm. hinterließen nach der Behandlung mit Wasser

und Salzsäure beim Einäschern 0,095 Grm. oder 3,1 pC. Asche.

Diese Versuche weisen auf das Bestimmteste nach, daß die Kohle desselben organischen Körpers sich im Verhältniß um so vollständiger von unorganischen Stoffen befreien läßt, jemehr unverbrennliche Bestandtheile sie enthält :

| | II. | III. | IV. |
|--|--------|-------|--------|
| Aschengehalt der Kohle | 31,5 | 21,7 | 9,2 |
| Aschengehalt der mit Salzsäure behandel- | | | |
| ten Kohle | 0,5 | 3,0 | 3,1 |
| Folglich in Lösung übergegangen . . . | 31,0 | 18,7 | 6,1 |
| Verhältniß der von der Kohle zurückbe- | | | |
| haltenen Asche zu dem ganzen Aschen- | | | |
| gehalt | 1 : 63 | 1 : 7 | 1 : 3. |

Es ist sehr wahrscheinlich, daß noch andere Umstände auf die Menge der von der Kohle zurückbehaltenen unorganischen Bestandtheile einen Einfluß ausüben : wenn ein organischer Stoff bei dem Erhitzen schmilzt, so wird die Kohle desselben leichter die unorganischen Salze umhüllen und vor der Auflösung schützen können, als wenn derselbe ohne Formveränderung verkohlt werden kann. Ebenso mag die zellige Structur eines Pflanzen- oder Thierstoffs unter Umständen ein Hinderniß für die Lösung seyn. Es ist ferner bekannt, daß die Kohle manche unorganische Stoffe einer wässerigen Lösung entzieht; diese durch eine Art von chemischer Verwandtschaft, oder wie man sagt, Flächenanziehung mit der Kohle verbundenen Stoffe, lassen sich zuweilen durch andere Lösungsmittel nur schwierig oder selbst gar nicht von der Kohle trennen. Die Anziehung der Kohle zu unorganischen Verbindungen spielt übrigens bei den hier zu beachtenden Verhältnissen eine unbedeutende Rolle, da die in Pflanzen- und Thierstoffen vorkommenden Bestandtheile im Allgemeinen nicht zu denjenigen gehören, welche von der Kohle aus der wässerigen Lösung aufgenommen werden,

oder sie werden wenigstens, wie z. B. Kalk, von Salzsäure ihr wieder entzogen.

Betrachten wir nun die Substanzen, welche nach der Ansicht H. Rose's vorzugsweise s. g. anoxydische Bestandtheile enthalten, so finden wir, daß in ihnen die Menge der Aschenbestandtheile verhältnißmäßig gering ist. Gerade das Umgekehrte finden wir bei den s. g. teleoxydischen Substanzen.

Zu den vollkommen teleoxydischen Substanzen gehört nach H. Rose der Harn: bei der Untersuchung der Kohle desselben wurde erhalten:

Im wässerigen Auszug 54,148 Grm.

Im salzsauren Auszug 5,085 „

Durch Verbrennung der Kohle . . . 0,352 „

Es ist aber bekannt, daß in dem Harn verhältnißmäßig viele Salze vorhanden sind: in der That enthält die durch Eindampfen und Glühen gewonnene Kohle des Harns, nach Hrn. Fleitmann's Bestimmung 93,4 pC. feuerbeständige Bestandtheile und nur 6,6 pC. Kohle.

Zu denjenigen Körpern, welche nur s. g. teleoxydische Substanzen enthalten, gehören ferner nach H. Rose die Knochen. Diese enthalten aber bekanntlich 60—70 pC. feuerbeständige Bestandtheile und nur 30—40 pC. organische Substanz, und von dieser wird ein sehr bedeutender Theil beim Verkohlen entfernt, so daß die Knochenkohle wenigstens 80 pC. unorganische Substanz enthält.

Auch die Galle enthält nach der Ansicht von H. Rose vorzugsweise s. g. teleoxydische Substanzen; man weiß, daß die trockne Ochsen-galle 13—15 pC. Asche hinterläßt; da Angaben über die Aschenmenge fehlen, welche die Kohle der Galle hinterläßt, so habe ich folgende Bestimmung vorgenommen:

0,426 Grm. im geschlossenen Platintiegel verkohlte Ochsen-galle hinterließen beim Verbrennen 0,333 Grm. Asche oder 78,1 pC.

Wie man aus dem Mitgetheilten ersieht, sind die Thierstoffe, deren Kohle sich durch Wasser und Salzsäure vollständig oder nahezu auslaugen läßt, stets solche, welche beträchtliche Aschenmengen enthalten. Blut, Fleisch und Eiweiß enthalten dagegen verhältnißmäßig wenig feuerbeständige Bestandtheile. (Trocknes Blut hinterläßt 4,4 pC., trocknes Fleisch 4,2 pC. Asche. Playfair und Böckmann.) Die Kohle, welche diese Stoffe liefern, läßt sich nicht von Aschenbestandtheilen frei erhalten. Es mag übrigens noch bemerkt werden, daß, auch wenn die Kohle *stets dieselbe* Menge von Asche zurückhielte, die aschenreichere Kohle *scheinbar* verhältnißmäßig mehr s. g. teleoxydische Bestandtheile enthalten würde.

Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei den Pflanzensubstanzen. Es ist erwähnt worden, daß die Kohle der Samen sich weit weniger vollständig von unorganischen Bestandtheilen befreien läßt, als die Kohle der Stengel und Blätter. In dem angeführten Beispiel (S. 348) wurden aber aus 100 Grm. Erbsen im Ganzen 1,645 Grm., aus der gleichen Menge Erbsenstroh 5,250 Grm. feuerbeständige Bestandtheile erhalten. Wir sehen also auch hier, daß die Kohle der aschenreicheren Substanz im Verhältniß mehr unorganische Stoffe an die Lösungsmittel abgibt. Es kommt übrigens hier noch der Umstand in Betracht, daß die an Pflanzenfaser reichen Stengel beim Glühen nicht schmelzen und so weniger leicht zum Umbüllen von Aschenbestandtheilen geeignet sind.

Ich glaube in dem Vorhergehenden hinlänglich dargethan zu haben, daß nicht sowohl eine eigenthümliche Verbindungsweise der unorganischen Bestandtheile, sondern vielmehr die Beschaffenheit der Kohle die gewöhnliche Ursache ist, weshalb wir letztere von Aschenbestandtheilen nicht in allen Fällen frei erhalten können.

H. Rose bemerkte schon, daß nach dem Verbrennen der ausgelaugten Kohle im Allgemeinen dieselben Stoffe erhalten

wurden, welche auch die Untersuchung des wässerigen und salzsauren Auszugs ergeben hatte. Diefes ergibt sich als eine natürliche Folge des im Vorhergehenden Mitgetheilten; die mit Wasser ausgelaugte Kohle muß noch Chlormetalle enthalten, wenn solche in dem wässerigen Auszug vorhanden sind. Dieser Umstand ist von der größten Wichtigkeit, weil nach dem Verfahren von H. Rose die mit Wasser erschöpfte Kohle mit Salzsäure behandelt wird. Die folgenden Versuche zeigen, daß dies in der That der Fall ist :

Ochsenblut wurde eingetrocknet, der Rückstand im fast ganz geschlossenen Tiegel verkohlt, die Kohle gepulvert und in zwei Theile getheilt. Der eine wurde geradezu in der Muffel bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert, der andere mit Wasser in einem Kolben, zuweilen einer Platinschale gekocht; nach wiederholtem Abgießen des Wassers und Erneuerung desselben wurde die Kohle auf ein Filter geworfen und mit kochendem Wasser ausgesüßt. Es wurden hierzu bei 3—4 Grm. Kohle etwa 4000 Grm. Wasser verbraucht; da 4 Grm. Blutkohle etwa 0,5 Grm. Asche enthalten, so wären bei Anwendung der Menge von Kohle, welche Hr. Weber der Analyse unterwarf, etwa 50000 Grm. Waschwasser erforderlich gewesen *).

Da nach Anwendung dieser Wassermenge das Filtrat mit Silberlösung eine nur sehr geringe Opalisierung zeigte, so glaubte ich das Auswaschen unterbrechen zu dürfen, um so mehr, als bei der Analyse des Hrn. Weber mitgetheilt ist, »daß nach 14tägigem Auswaschen der Blutkohle das Waschwasser noch eine, wiewohl höchst schwache Opalisierung mit Silberlösung gab.«

*) Es ergibt sich hieraus die Nothwendigkeit, *nur Metallgefäße* bei der Rose'schen Methode der Aschenanalyse anzuwenden; nach Fresenius hinterläßt nämlich das im Glaskolben destillirte Wasser $\frac{1}{1000}$ Rückstand, obige Wassermenge würde also in runder Zahl 2 Grm. dem Glase entzogener Bestandtheile enthalten können.

Die ausgewaschene Kohle wurde getrocknet und in der Muffel eingeäschert; das Waschwasser in der Platinschale eingeeengt und die darin enthaltene Chlormenge durch Silberlösung bestimmt.

- I. 4,181 Grm. Blutkohle hinterließen beim Verbrennen eine Asche, welche zur Fällung des Chlors 0,583 Grm. Silber erforderte.
- 3,683 Grm. derselben Blutkohle gaben einen braun gefärbten wässerigen Auszug, ein Zeichen, daß die Verkohlung nicht vollständig stattgefunden hatte; der wässerige Auszug verbrauchte zur Fällung des Chlors 0,396 Grm. Silber; die durch Verbrennen der ausgelaugten Kohle erhaltene Asche nahm zur Fällung des darin enthaltenen Chlors 0,1056 Grm. Silber in Anspruch.
- II. 3,274 Grm. derselben, nochmals stärker geglühten Blutkohle gaben nach dem Einäschern in der Muffel 0,705 Grm. Chlorsilber.
- 3,835 Grm. derselben Kohle wurden mit Wasser ausgelaugt; die Lösung gab 0,363 Grm. Chlorsilber; die ausgewaschene Kohle hinterließ beim Verbrennen eine Asche, welche 0,481 Grm. Chlorsilber gab.
- III. 2,054 Grm. einer anderen Blutkohle gaben nach dem Einäschern in der Muffel 0,474 Grm. Chlorsilber.
- 3,329 Grm. der nämlichen Kohle wurden mit Wasser ausgewaschen; die Lösung gab 0,353 Grm. Chlorsilber; die rückständige Kohle nach dem Einäschern 0,389 Grm. Chlorsilber.

Da in den vorhergehenden Versuchen das Wasser, womit die Kohle ausgewaschen wurde, zuletzt noch eine schwache Opalisierung mit Silberlösung zeigte, so wurde versucht, wieviel Chlormetalle in der Kohle zurückblieben, wenn das Waschen so lange fortgesetzt würde, bis das Waschwasser *keine Spur* einer Opalisierung

mit Silberlösung gebe. Die gepulverte Blutkohle wurde daher in einem Kolben mit Wasser gekocht, letzteres öfters abgegossen, was anfangs häufiger, später aber, nachdem nur Spuren von Chlormetallen in Lösung übergingen, alle 12 Stunden geschah. Nachdem in dieser Weise die Kohle zehnmal 24 Stunden lang ununterbrochen mit Wasser ausgekocht war, unter Verhältnissen also, die bei der Analyse sich nicht herbeiführen lassen, wurde die Kohle auf das Filter gebracht und mit kochendem Wasser ausgesüßt. Das ablaufende Waschwasser zeigte nach kurzer Zeit mit Silberlösung *nicht die mindeste Reaction*. Zehn Grammen dieses im Glaskolben gekochten Waschwassers hinterließen beim Verdampfen 0,0004 Grm. Rückstand; von demselben Wasser, welches nicht mit der Kohle in Berührung gekommen war, hinterließen 18 Grm. 0,0006 Grm. Rückstand, zehn Grm. mithin 0,00033. Das Wasser hatte mithin zuletzt keine bemerkliche Menge von Aschenbestandtheilen aus der Kohle aufgenommen.

IV. 4,350 Grm. der nämlichen Kohle wie in Versuch III. wurden in dieser Weise ausgewaschen und gaben hierauf nach dem Einäschern in der Muffel 0,254 Grm. Chlorsilber.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich in folgender Weise zusammenstellen.

| | I. | II. | III. | IV. |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Chlor in der Blutkohle . | 4,58 pC. | 5,32 pC. | 5,70 pC. | 5,70 pC. |
| „ im wässerig. Auszug | 3,53 „ | 2,34 „ | 2,62 „ | — „ |
| „ im Rückstand . . | 0,94 „ | 3,08 „ | 2,89 „ | 1,44 „ |
| Summe beider | 4,47 „ | 5,42 „ | 5,51 „ | — „ |

Wie man aus diesen Versuchen ersieht, lassen sich die in der Blutkohle enthaltenen alkalischen Chlormetalle durch Wasser nicht vollständig ausziehen, wenigstens nicht unter den Verhältnissen, welche man bei der quantitativen Analyse einzuhalten hat. In Versuch I. liefs sich die Kohle im Verhältnifs am weitesten von Chlormetallen befreien, obgleich zum Auswaschen nicht mehr Wasser angewendet wurde, als in Vers. II. und III.

Ich schreibe dieses der geringen Hitze beim Verkohlen zu, welche, wie angeführt, nicht ausreichend war, um einen ungefärbten, wässerigen Auszug zu erhalten. In der That zeigen die Versuche des Hrn. Roser, daß, wenn man das Blut bei 100° coagulirt, durch Auslaugen mit Wasser sämtliche Chlormetalle in Lösung erhalten werden können. Erst in Folge des Schmelzens der verkohlten Substanz beim Erhitzen tritt eine Umbüllung ein.

H. Rose nahm an, daß die mit Wasser behandelte Kohle keine Chlormetalle mehr enthalte und zog dieselbe hierauf mit Salzsäure aus. Das in dem salzsauren Auszug, sowie das beim Verbrennen der ausgelaugten Kohle erhaltene Chlor wurde demgemäß als nicht- von dem analysirten Stoffe herrührend betrachtet und an die Stelle desselben Sauerstoff berechnet. Wir wissen jetzt, daß die mit Wasser erschöpfte Kohle noch eine beträchtliche Menge von Chlor enthält, welches nach der Methode von Rose unberücksichtigt bleibt. Daher kommt es denn, daß Hr. Weber in der Asche des Ochsenbluts nur 36 pC. Chlornatrium fand, während Hr. Verdeil *) darin 54—59 pC. Chlornatrium durch Einäschern erhalten hatte. In der That drücken letztere Zahlen den Kochsalzgehalt der durch Einäschern in der Muffel erhaltenen Ochsenblutasche aus. Ich habe schon vor längerer Zeit eine Aschenanalyse des Ochsenbluts mittelst Einäschern in der Muffel ausgeführt und hierbei von 1,038 Grm. Asche (nach Abzug von Kohle) 1,545 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 36,8 pC. Chlor oder 60,6 pC. Chlornatrium.

Bei einer anderen Analyse erhielt ich neuerdings von 0,592 Grm. Ochsenblutasche 0,775 Grm. Chlorsilber, entsprechend 32,4 pC. Chlor oder 53,4 pC. Chlornatrium.

Wenn nach diesen Versuchen, deren Zahl ich noch vermehren könnte, der Kochsalzgehalt des Ochsenbluts auch etwas

*) Diese Annalen Bd. 69, S. 95.

zu schwanken scheint, so läßt sich doch mit Bestimmtheit behaupten, daß der von Hrn. Weber gefundene Kochsalzgehalt (36,2 pC.) weit unter der Wirklichkeit liegt. Eine genauere Betrachtung dieser Analyse des Hrn. Weber zeigt, daß eine derartige Zusammensetzung der Asche des Blutes unmöglich ist. Hr. Weber fand nämlich die Zusammensetzung der Asche des Ochsenbluts :

| | | Sauerstoff | |
|-----------------------|----------------|------------|-------|
| Chlornatrium . . . | 36,16 | " | |
| Natron | 27,08 | 6,92 | 10,58 |
| Kali | 10,66 | 1,80 | |
| Kalkerde | 1,77 | 0,49 | |
| Magnesia | 0,73 | 0,28 | |
| Eisenoxyd | 6,84 | 1,09 | |
| Phosphorsäure . . . | 7,21 | 4,03 | 10,62 |
| Schwefelsäure . . . | 0,42 | 0,25 | |
| Kohlensäure | 7,94 | 5,73 | |
| Kieselsäure | 1,19 | 0,61 | |
| | <u>100,00.</u> | | |

Berechnen wir nun neutrale kohlensaure und schwefelsaure Salze und lassen die geringe Menge der Kieselerde unberücksichtigt, welche wahrscheinlich beigemengter Sand, oder jedenfalls nicht in dem wässerigen und salzsauren Auszug enthalten war, so bleibt auf 1 Aeq. PO_5 9,5 Aeq. Sauerstoff in den Basen übrig, oder wenn wir das Eisenoxyd, welches nach den Versuchen von Roser nicht als phosphorsaures Salz in der Blutasche enthalten ist, abrechnen, so finden wir auf 1 Aeq. PO_5 8 Aeq. Basis (MO). Ein solches phosphorsaures Salz existirt aber nicht; es ist nun leicht, sich von diesem Ueberschuß an Basis Rechenschaft zu geben : er war nicht in der Form einer Sauerstoffverbindung in der Asche, sondern als Chlormetall. Noch viel auffallender erscheint dieses Verhältniß, wenn wir die gefundene Zusammensetzung des salzsauren Aus-

zugs der Blutkohle betrachten; in der That enthielt dieser auf 1 Aeq. PO_5 über 9 Aeq. Basis (MO), wenn wir das Eisenoxyd nicht mitrechnen. Diefs ist der Aufmerksamkeit H. Rose's nicht entgangen : und es wird daher in der angeführten Abhandlung schon die Vermuthung ausgesprochen, daß die Alkalien als Chlormetalle in der mit Wasser ausgewaschenen verkohlten Masse enthalten gewesen und der Einwirkung des Wassers entgangen seyen. Leider wurde diese Vermuthung, welche ganz geeignet war zur richtigen Ansicht über diese Verhältnisse zu führen, nicht weiter verfolgt.

Ich glaube in dem Vorhergehenden auf das Bestimmteste nachgewiesen zu haben, daß die nach der Methode von H. Rose gefundene Zusammensetzung der Asche in allen den Fällen, in welchen die Kohle mit Wasser und Salzsäure sich nur unvollständig auslaugen liefs, in Beziehung auf den Chlorgehalt unrichtig ist, im Falle wenigstens einigermaassen ansehnliche Mengen von Chlormetallen vorhanden sind. Da aber ferner die Stelle des übersehenen Chlorgehalts bei der Berechnung durch Sauerstoff ersetzt wird, so wird umgekehrt die Menge der Oxyde zu groß gefunden, so daß demnach die ganze Zusammensetzung nicht der Wahrheit entspricht. Kommen z. B. in einem Thier- oder Pflanzentheil saure phosphorsaure Salze vor (PO_5 , MO, 2 HO), so wird die Analyse PO_5 , 2 MO, HO oder noch mehr Basis (wie in dem angeführten Beispiel) ergeben.

Nachdem im Vorhergehenden nachgewiesen worden ist, daß die Aufschlüsse, welche man durch die Analyse mittelst Verkohlung über die Verbindungsweise der unorganischen Stoffe in den organischen Substanzen erhalten soll, nur in seltenen Fällen von Werth seyn können, indem in der Regel keine s. g. anoxydischen Stoffe in dem Pflanzen- und Thierorganismus vorkommen (wobei natürlich Schwefel, Phosphor und Eisen in gewissen Fällen ausgenommen werden); nachdem ferner gezeigt wurde, daß diese Methode zuweilen zu unrichtigen Resultaten

Veranlassung gibt : bleibt mir noch zu erwähnen übrig, daß man durch sie eine richtigere Bestimmung des Kohlensäuregehalts erhalten soll. Hr. Enderlin *) hat vor einigen Jahren mitgetheilt, daß die durch Verbrennen des Menschenbluts erhaltene Asche dreibasisch phosphorsaures Natron enthalte. Er schloß hieraus, was er seitdem widerrief, daß in diesem Blut dreibasisch phosphorsaures Natron enthalten sey. Es ist von verschiedenen Seiten hiergegen bemerkt worden, daß dieß kein Beweis für das Vorhandenseyn von $\text{PO}_5, 3 \text{ MO}$ in dem Blute sey, da bei Gegenwart von kohlensauren oder organischsauren Salzen auch saure phosphorsaure Salze beim Einäschern $\text{PO}_5, 3 \text{ MO}$ liefern. H. Rose hat ferner beobachtet, daß, wenn Ochsenblut verkohlt und die Kohle mit Wasser ausgelaugt wird, man eine beträchtliche Menge kohlensaurer Alkalien, neben verhältnißmäßig wenig phosphorsauren Salzen, in Lösung erhält, und er hat hieraus den Schluß gezogen, daß in dem Blut kohlensaure oder organischsaure Alkalien enthalten seyen. Wenn nun auch zugegeben werden muß, daß die von Enderlin beobachtete Thatsache keineswegs zu dem Schlusse berechtigt, daß das Blut $\text{PO}_5, 3 \text{ MO}$ enthalte, so beweist doch andererseits das Vorhandenseyn kohlensaurer Salze in dem wässerigen Auszug des verkohlten Blutes ebenfalls nicht die Gegenwart kohlensaurer oder organischsaurer Salze in dem Blut.

Wenn man nämlich dreibasisch phosphorsaures Natron ($\text{PO}_5, 3 \text{ NaO}$) mit Zucker mengt, die Mischung verkohlt und die Kohle mit Wasser auslaugt, so enthält der wässerige Auszug *kohlensaures Natron*; er braust mit Säuren auf, gibt mit Silberlösung einen weißen Niederschlag, der nach dem Auflösen in Salpe-

*) Diese Annalen Bd. XLIX, S. 328. Daß das Blut verschiedener Thiere in Beziehung auf den Gehalt an Phosphorsäure sehr abweicht und vom Ochsenblut z. B. nicht auf den Gehalt des Menschenbluts, Hühnerbluts etc. geschlossen werden kann, geht aus Verdeil's Versuchen hervor.

tersäure nicht wieder durch Ammoniak hervorgebracht werden kann. Die mit Wasser ausgelaugte Kohle hinterläßt nach dem Verbrennen eine ziemlich leicht schmelzbare Asche von alkalischer Reaction, welche mit Silberlösung einen rein weissen pulverförmigen Niederschlag von *pyrophosphorsaurem Silberoxyd* gibt. Der Rückstand ist daher *pyrophosphorsaures Natron*. Um diesen Versuch mit Sicherheit gelingen zu sehen, ist es nothwendig, im Verhältniß zur Menge des Zuckers wenig *phosphorsaures Natron* zu nehmen, so daß die Kohle nur wenige Procente Asche enthält, und ferner bei der Verkohlung nicht stärker zu erhitzen, als zur Erhaltung eines farblosen wässerigen Auszugs nothwendig ist. In diesem Falle enthält der wässerige Auszug der Kohle, ähnlich wie bei der Blutkohle, nur Spuren von *phosphorsaurem*, aber viel *kohlensaures Salz* gelöst.

Das Resultat dieses Versuchs scheint anfangs sehr überraschend, da man umgekehrt erwarten sollte, durch Erhitzen von *pyrophosphorsaurem Natron* mit *kohlensaurem Natron* dreibasisch *phosphorsaures Natron* zu erhalten. Wenn man aber in Betracht zieht, mit welcher Leichtigkeit das dreibasisch *phosphorsaure Natron* *Kohlensäure*, selbst beim Glühen an der Luft aufnimmt, sowie die zur Ueberführung von *pyrophosphorsaurem Natron* in dreibasisches Salz durch Schmelzen mit *kohlensaurem Natron* erforderliche hohe Temperatur berücksichtigt, so wird man sich nicht wundern, daß die durch Zersetzung des Zuckers frei gewordene *Kohlensäure* dem dreibasisch *phosphorsauren Natron* 1 Aeq. *Natron* entziehen konnte. Wenn man die ganze Masse einäschert, so geht die umgekehrte Zersetzung wieder vor sich und man erhält einen, Silberlösung rein gelb fällenden Rückstand. Durch Auslaugen mit Wasser wird das *kohlensaure Natron* entfernt, während das *pyrophosphorsaure Natron* von der Kohle zurückgehalten wird.

Dieser Versuch zeigt, daß die Gegenwart *kohlensaurer Salze* in dem wässerigen Auszug verkohlter Substanzen für die

Gegenwart kohlensaurer oder organischsaurer Salze in einem Thier- oder Pflanzenstoff durchaus nicht beweisend ist.

Ich berühre noch einige Versuche, welche ich über einen Gehalt an Cyanmetallen und Schwefelmetallen in den verkohlten organischen Substanzen angestellt habe. Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, daß stickstoffhaltige Thier- und Pflanzenstoffe bei Gegenwart von kaustischen oder kohlensauren Alkalien geglüht, alkalische Cyanmetalle liefern und diese müssen, in dem wässerigen Auszug sich lösend, die Bestimmung des Chlorgehalts durch Silberlösung ungenau machen. H. Rose bemerkte beim Abdampfen des wässerigen Auszugs der verkohlten organischen Substanzen keine Entwicklung von Ammoniak und schloß hieraus auf Abwesenheit von alkalischen Cyanmetallen. Da indessen einerseits die Entwicklung von Ammoniak aus alkalischen Cyanmetallen beim Abdampfen der Lösungen nur allmählig stattfindet und andererseits der wässrige Auszug der verkohlten Substanzen häufig eine sehr verdünnte Lösung darstellt, so scheint das Nichtbemerken von Ammoniak für die völlige Abwesenheit von Cyanmetallen nicht beweisend. In der That gelang es mir, sowohl in dem verkohlten Blut, als auch in der verkohlten Galle die Anwesenheit von Cyanmetallen darzuthun. Diese verkohlten organischen Substanzen wurden in einer Retorte mit langer, aufsteigender Glasröhre unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destillirt: das Destillat zeigte durch den Geruch, entschiedener aber durch die Reaction mit Schwefelammonium und Eisenchlorid, sowie mit Eisenoxyd-oxydullösung die Gegenwart von Blausäure an. Ihre Menge war indessen so gering, daß sie bei quantitativen Untersuchungen wahrscheinlich keinen bemerklichen Einfluß äußern würde. Dagegen entwickelte die verkohlte Ochsen-galle eine beträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff, dessen bei der Untersuchung der Asche der Ochsen-galle durch Hrn. Weidenbusch keine Erwähnung geschieht.

Vermuthlich ist die Bildung der Schwefelmetalle bei der Verkohlung der Ochsen-galle von der Temperatur abhängig; es ist wenigstens bekannt, daß man Zucker bei niedriger Temperatur mit schwefelsauren Salzen verkohlen kann, ohne daß Schwefelmetalle gebildet werden. In jedem Falle hat man übrigens bei der Aschenanalyse durch Verkohlung auf eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu achten, damit nicht nur hinsichtlich der Bestimmung der Kohlensäure, sondern auch des Schwefelgehalts keine Irrthümer entstehen; der Geruch des Schwefelwasserstoffs wird nicht leicht ein Uebersehen desselben gestatten.

Cyansaure Salze können in den verkohlten organischen Substanzen nicht enthalten seyn, da dieselben durch Glühen mit Kohle in Cyanmetalle verwandelt werden.

Einäscherung in der Muffel.

Die Methode der Aschengewinnung, welche nach Erdmann's Vorgang in vielen Laboratorien angewendet wird, besteht darin, daß man die trocknen organischen Substanzen in einer in einen Ofen eingemauerten Muffel erhitzt. Erdmann hat die Einrichtung getroffen, daß durch die Muffel vermittelt einer aufgesetzten Röhre ein Luftstrom circulirt, eine Einrichtung, welche unter Umständen schädlich und im hiesigen Laboratorium unterdrückt ist. Man hält ferner die Muffel vorn durch einen thönernen Deckel lose verschlossen. Die Luftcirculation genügt zu dem Verbrennen der Kohle in diesem Falle vollständig. Es wird hierdurch eine Beimengung von Asche aus dem Brennmaterial verhindert und die Verbrennung vollendet sich bei sehr niedriger Temperatur. Die Einäscherung geht am besten 3—4 Zoll von der vorderen Oeffnung entfernt von Statten. In einer bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze, einer Temperatur, bei welcher weder Kochsalz, noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt, genügen 12 Stunden, um eine zur

Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten; man sieht hierbei die in einer Platin- oder Porcellanschale enthaltene verkohlte organische Substanz unter schwacher Glüherscheinung verbrennen. Es ist einleuchtend, daß die auf die Entzündungstemperatur der Kohle erhitzte und dabei erhaltene Masse zu brennen fortfahren muß, wenn der verbrauchte Sauerstoff ersetzt und nicht durch Schmelzen der Asche der Zutritt desselben verhindert wird. Diese Temperatur ist aber bekanntlich die anfangende Rothglühhitze. Beim Verbrennen verkohlter organischen Substanzen durch Erhitzen in offenen Gefäßen, z. B. in einer Platinschale über der Spirituslampe, wirkt die Luft so erkältend auf die Oberfläche ein, daß der untere Theil weit stärker erhitzt werden muß, als in der Muffel, in welcher die Erhitzung von allen Seiten geschieht und die hinzutretende Luft schon annähernd dieselbe Temperatur besitzt.

Daß bei dieser Methode der Einäschung kein Kochsalz sich verflüchtigt, zeigen schon die S. 359 erwähnten Versuche mit Blutkohle. In der That gab die Kohle des Ochsenbluts beim Einäschern nahezu dieselbe Menge von Chlor, mochte sie unmittelbar eingeäschert, oder erst durch Wasser von einem Theil ihres Kochsalzes befreit seyn. Ich hatte indessen schon vorher directe Versuche in dieser Beziehung angestellt. Kochsalz wurde mit Zuckerlösung vermengt, die Lösung vorsichtig abgedampft, über der Lampe verkohlt und hierauf in der Muffel eingeäschert. Das zurückbleibende Chlornatrium war nicht geschmolzen.

5,207 Grm. Chlornatrium, mit 8,370 Grm. Zucker eingeäschert, hinterließen 5,203 Grm. Chlornatrium.

2,674 Grm. Chlornatrium mit 10 Grm. Zucker hinterließen 2,673 Grm. Chlornatrium.

Der Unterschied beider Wägungen übersteigt nicht die bei derartigen Versuchen stattfindenden Beobachtungsfehler. Es ist also *möglich*, eine organische Substanz einzuäschern, ohne eine

Spur ihres Kochsalzgehaltes zu verlieren. Dafs man durch heftiges Glühen Kochsalz austreiben kann, wird Niemand bestreiten wollen.

Ein Uebelstand, welcher bei dieser Einäscherung eintreten kann, ist schon von Erdmann hervorgehoben worden: es ist diefs ein Verlust an Phosphorsäure, hervorgebracht durch die Einwirkung der Kohle auf saure Phosphate, sowie ferner ein Austreiben von Salzsäure aus alkalischen Chlormetallen durch saure Phosphate bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Ein Verlust an Phosphorsäure tritt übrigens erst bei starker Rothglühhitze ein; ich habe in wiederholten Versuchen durch Verbrennen von pyrophosphorsaurem Natron mit Zucker einen Rückstand erhalten, welcher *nur* Pyrophosphorsäure enthielt, so dafs mithin keine Phosphorsäure weggegangen war.

Da die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, dafs Chlornatrium für sich bei der Temperatur der Muffel nicht verflüchtigt wird, da es ferner bekannt ist, dafs neutrale phosphorsaure Erden durch Glühen mit Kohle nicht zersetzt werden, so läfst sich erwarten, dafs durch einen Zusatz von Baryt zu der verkohlten organischen Substanz sowohl ein Verlust an Phosphorsäure, als auch an Chlor vermieden werde. Es liefs sich ferner voraussehen, dafs der in der organischen Substanz enthaltene Schwefel hierbei vollständig in der Form von Schwefelsäure erhalten werden könne. Schon Wackenroder *) hat einen Zusatz von Kalk oder Baryt zu der einzuäschernden Substanz empfohlen, ohne jedoch Versuche damit angestellt zu haben.

Dafs durch Zusatz von Barythydrat zu einer organischen Substanz das Entweichen von Chlor und Phosphorsäure vollständig verhindert werden kann, ergibt folgender Versuch:

*) Archiv der Pharm. LIII, 9.

0,696 Grm. Chlornatrium und 0,647 Grm. krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron wurden mit 1 Grm. Barythydrat und 10 Grm. Zucker eingeäschert. Die Asche gab 1,701 Grm. Chlorsilber und 0,331 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,694 Grm. Chlornatrium und 0,643 Grm. pyrophosphorsaurem Natron.

Schon vor längerer Zeit wurde ein Zusatz von kohlensaurem Kalk oder von Baryt zu der einzuäschern den Substanz in dem hiesigen Laboratorium bei verschiedenen Körpern angewendet, bei welchen ein Verlust an Schwefel und Phosphor unter andern Umständen sich erwarten liefs. In der Regel wurde hierdurch ein weit gröfserer Gehalt an Schwefelsäure und Phosphorsäure in der Asche gefunden. Es fehlte indessen noch der Nachweis, dafs weder ein Verlust an Chlor, noch an Phosphor bei dieser Methode der Einäscherung stattfindet. Diefs ist jetzt geschehen und ich empfehle daher folgende Methode zur Gewinnung der Asche.

Die organische Substanz, in welcher man die unorganischen Bestandtheile bestimmen will, wird getrocknet und in einer Porcellan- oder Platinschale über der Spirituslampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von reinem Barythydrat an, und verwendet hierzu soviel, dafs die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichts an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niedriger Temperatur in der Muffel verbrannt. Die Asche schmilzt hierbei nicht; sie bleibt voluminös und locker, so dafs eine vollständige Verbrennung der Kohle sich erreichen läfst. Der Rückstand mufs noch einen ansehnlichen Ueberschufs von kohlensaurem Baryt enthalten. Ist diefs nicht der Fall, so kann man einen Verlust von Schwefel oder Phosphor befürchten und thut daher besser, eine neue Portion mit einem gröfseren Zusatz von Baryt einzuäschern. Der eingeäscherte Rückstand wird nun fein gepulvert und innig gemischt.

Was die Ausführung der Analyse betrifft, so werde ich in einer folgenden Abhandlung darauf zurückkommen und erwähne für jetzt nur, daß man wie gewöhnlich verfahren kann; am besten bestimmt man alle Bestandtheile des Rückstandes und berechnet die gefundene Zusammensetzung nach Abzug von Baryt und Kohlensäure auf 100 Theile. Das in dieser Weise erhaltene Resultat drückt die relativen Mengen der in einem Thier- oder Pflanzenstoffe enthaltenen unorganischen Bestandtheile aus. Um aber die absoluten Mengen derselben zu erfahren, kann man entweder die ganze Operation mit gewogenen Mengen des Pflanzen- oder Thierstoffs vornehmen und die ganze Menge der Asche wägen, oder aber in einem besonderen Versuch die Menge *eines* in dem organischen Körper enthaltenen unorganischen Bestandtheils, z. B. Eisen, Kalk, Chlor etc., ermitteln und somit nach dem bekannten Verhältniß der übrigen unorganischen Bestandtheile, auch die absolute Menge derselben berechnen.

Der Gehalt an kohlensauren Salzen in einem organischen Stoff läßt sich nach dem früher Mitgetheilten niemals durch die Analyse der Asche mit Sicherheit ermitteln; wenn es von Interesse ist, denselben kennen zu lernen, so müssen directe Versuche mit dem unzerstörten organischen Stoffe angestellt werden. In gleicher Weise ist es häufig nützlich, die in dem organischen Stoffe enthaltene Schwefelsäuremenge durch directe Versuche zu bestimmen, wodurch, im Vergleich mit der ganzen Menge der beim Einäschern gefundenen Schwefelsäure, zugleich die Menge des in organischer Verbindungsweise enthaltenen Schwefels sich ermitteln läßt.

Die beim Verbrennen verschiedener Thiersubstanzen zurückbleibende Asche enthält in manchen Fällen nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen, deren Gegenwart leicht übersehen wird. Bei der Bestimmung der Kohlensäure wird in diesem Falle die von der Zersetzung der Cyansäure herrührende Kohlensäure eine

Ungenauigkeit herbeiführen, weil 1 Aeq. Cyansäure 2 Aeq. Kohlensäure oder 100 Thle. wasserfreier Cyansäure 129 Thle. Kohlensäure geben.

Die Bildung cyansaurer Salze beim Einäschern der Alkalisalze stickstoffhaltiger organischen Säuren ist schon lange beobachtet; so hinterlassen harnsaure Salze beim Verbrennen einen leicht schmelzbaren Rückstand, welcher neben Cyanmetallen auch cyansaure Salze enthält; daß die cholsauren Alkalisalze beim Einäschern gleichfalls cyansaure Salze liefern, habe ich schon früher mitgetheilt; Liebig *) beobachtete, daß die Fleischflüssigkeit nach dem Eindampfen und Glühen gleichfalls ein Gemenge von cyansauren Salzen und Cyanmetallen hinterläßt. Da indessen das Vorhandenseyn von cyansauren Salzen in der Asche verschiedener Thiersubstanzen in neuerer Zeit wieder in Zweifel gezogen wurde, so habe ich wiederholte Versuche in dieser Beziehung angestellt und sowohl in der Asche der Ochsen-galle, als auch in der Asche des wässerigen Blutauszugs nicht unbedeutende Mengen von Cyansäure nachgewiesen.

Nach Entfernung der kohlensauren Salze in dem wässerigen Auszug der Asche durch Fällen mit Chlorcalcium, brauste derselbe auf Zusatz von Säuren lebhaft auf und in der Flüssigkeit ließen sich leicht ansehnliche Mengen von Ammoniak nachweisen. Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat konnte man sich von einem Stickstoffgehalt der Asche überzeugen. Man muß daher bei den Aschenanalysen auf einen Gehalt an Cyansäure Rücksicht nehmen. Am einfachsten zerstört man dieselbe, indem man die Asche mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählig zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten zur Verwandlung der cyansaurer Salze in kohlensaure. Man könnte übrigens auch den Stickstoffgehalt der Asche bestimmen und hieraus die Menge der Cyansäure berechnen.

*) Diese Annalen Bd. LXII, S. 340.

| | Nach der Formel | gefunden |
|-------------|-----------------|----------|
| Nicotin + H | 19,09 | 18,96 |
| Quecksilber | 23,07 | 22,71 |
| Jod | 57,84 | 58,33. |

3) *Nicotin-Quecksilberchlorid-Cyanid*. Diese Verbindung krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen und ist in kaltem und heissem Wasser und Alkohol leicht und ohne Zersetzung löslich. Die Lösung wird weder kalt noch warm durch Kalilauge gefällt. Uebergießt man aber die Krystalle mit Kalilauge, so werden sie rothgelb, wie wenn Quecksilberoxyd ausgeschieden würde. Mit Salzsäure entwickeln sie Blausäure.

Man erhält diese Verbindung, wenn man zu einer neutralen Lösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure ungefähr ein gleiches Volumen einer gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid mischt. Ist das Gemisch zu verdünnt, so kann es ohne Zersetzung durch Abdampfen concentrirt werden.

Ich habe nicht Zeit gehabt, die Zusammensetzung dieser Verbindung mit Sicherheit festzustellen. Ich konnte nur eine Analyse davon machen, bei der ich 60,85 pC. Quecksilber, 17,76 pC. Chlor und 2,46 pC. Cyan erhielt, wonach es scheint, als sey die Verbindung $= 2 \text{ Nic} + 5 \text{ Hg Cl} + \text{Hg Cy}$. Indessen ergibt es sich vielleicht bei einer genaueren Analyse, dafs sie eigentlich $\text{Nic} + 2 \text{ Hg Cl} + \text{Hg Cy}$ ist, d. h. das zuerst beschriebene Nicotin-Quecksilberchlorid, worin 1 Hg Cl durch 1 Hg Cy vertreten ist.

Verhalten des Arseniks, Antimons und Zinns zu Chlorschwefel; von *F. Wöhler*.

Es scheint nicht bekannt zu seyn, dafs der Chlorschwefel, das gewöhnliche Chlorür $\text{S}^2 \text{ Cl}$, mit grofser Heftigkeit durch

Arsenik, Antimon und Zinn vollständig zersetzt wird. Das Verhalten ist folgendes *) :

Arsenik, gröblich gepulvert, in einer tubulirten Retorte mit Chlorschwefel übergossen, erhitzt sich nach wenigen Augenblicken bis zum Sieden des letzteren, so daß ein großer Theil davon unverändert überdestillirt. Gießt man ihn auf den noch überschüssiges Arsenik enthaltenden Rückstand in der Retorte zurück und läßt die Wirkung mit Hülfe von Wärme vollenden, so wird aller Chlorschwefel zersetzt und es destillirt farbloses, vollkommen reines Arsenikchlorür über. In der Retorte bleibt der ganze Schwefelgehalt des Chlorschwefels mit dem überschüssig angewandten Arsenik zurück.

Auripigment und *Realgar*, selbst im geschmolzenen Zustand, zersetzen unter freiwilliger Erhitzung den Chlorschwefel eben so leicht und destilliren als Arsenikchlorür über.

Antimon verhält sich zum Chlorschwefel eben so; es erhitzt sich damit von selbst bis zum Sieden und destillirt als Antimonchlorid über, welches sich dabei zum Theil in Chlorür verwandelt. Dasselbe Verhalten zeigt das schwarze *Schwefelantimon*.

Zinn, in Gestalt von Feilspähnen, wirkt am heftigsten auf den Chlorschwefel. Da auch hier durch die momentan eintretende heftige Erhitzung ein Theil des Chlorschwefels unverändert überdestillirt, so muß das Destillat zum zweiten Mal mit Zinn in Berührung gebracht werden. Es destillirt dann als reines Zinnchlorid über. Auf das *Zinnsulfid* (Musivgold) dagegen wirkt der Chlorschwefel nicht zersetzend.

Auf Zink, Eisen, Nickel und Kupfer wirkt er nur wenig und langsam.

*) Die Versuche hierüber wurden von Hrn. Stümcke angestellt.

Die Goldberger'sche Rheumatismuskette.

Die fortwährend sich erneuernden Anpreisungen der von Goldberger fabricirten sogenannten Rheumatismusketten machen es zur Pflicht vor einer Prellerei zu warnen, an welcher sich Alle, namentlich die Aerzte betheiligen, welche Herrn Goldberger empfehlende Zeugnisse ausstellen, es sey denn, daß sie selbst zu den Unwissenden und Betrogenen gehören.

Allerdings werden an der blanken Berührungsstelle zweier Metalle, also z. B. von Kupfer und Zink, die entgegengesetzten Electricitäten entbunden, welche, wenn die Metalle mit der feuchten Haut in Berührung gebracht werden, durch dieselbe strömen, indem sie ihre Wiedervereinigung suchen. — Ist dieser Strom zwischen je zwei Gliedern der Goldberger'schen Kette gleich anfangs so schwach, daß nur ein Arzt, dem Charlatanerie nicht fremd ist, eine heilkräftige Wirkung desselben versprechen kann, so muß jeder Strom ganz verschwinden, wenn die Metalle, wie dies bei der Goldberger'schen Kette alsbald geschieht, sich mit Oxyd überziehen. Der elektrische Strom circulirt nicht, ohne eine gleichzeitige Oxydation des Zinks, und die Kette müßte sehr bald auseinanderfallen, wenn eine nur irgend merkliche Strömung der Electricität fort dauerte.

Daß bei der fortlaufenden Berührung von Metall mit Metall ein Apparat, welcher den Namen einer electrischen Kette verdient, nicht vorhanden ist, weiß Jeder, welcher nur die ersten Elemente physikalischen Wissens besitzt, sowie es andererseits dem Unterrichteten nicht gelingen dürfte, eine Bedeutung des in die Goldberger'sche Kette eingeschalteten Glasröhrchens zu finden. — Es kann nur ein offener Betrug genannt werden, wenn Apparate, bei welchen eine heilkräftige Wirkung in's Gebiet der Unmöglichkeit gehört, zu dem Preise eines Thalers verkauft werden, während jeder Mechanikus sie für 6 kr. liefern würde.

Z.

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

| | | |
|---|-----|---|
| des | und | des |
| <i>Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.</i> | | <i>Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.</i> |
| Band LXXIV. | | Band CVI. |

Herausgegeben

VON

Friedrich Wöhler und Justus Liebig.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und Justus Liebig.

Band LXXIV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

Inhaltsanzeige des LXXIV. Bandes.

Erstes Heft.

| | Seite |
|---|-------|
| Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen; von Dr. A. W. Hofmann; VI. | 1 |
| Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen; von Dr. A. W. Hofmann; VII. | 33 |
| Untersuchung über die organischen Radicale; von Dr. E. Frankland | 41 |
| Ueber den Stickstoffbor; von F. Wöhler | 70 |
| Ueber einige neue Salze von organischen Basen; von G. W. Elderhorst | 77 |
| Ueber einige Verbindungen von Metallchloriden mit Cyanchlorid und mit Cyanwasserstoffsäure; von L. Klein | 85 |
| Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid; von Dr. J. H. Gladstone | 88 |
| Ueber die wasserfreie Salpetersäure; von Saint-Claire-Deville. | 96 |
| Ueber die Zusammensetzung des Mesitolols; von A. Cahours . . | 106 |
| Kleber und Stärkmehl im Waizen; von Herrn Geheimen Hofrath Rau in Heidelberg | 108 |
| Notiz über den Rückstand von der Auflösung des Roheisens . . . | 112 |
| Notiz über die Zusammensetzung des Styracins; von A. Strecker . | 112 |
| Einige Verbrennungsversuche mit chlorsaurem Kali; von Prof. Dr. August Vogel, jun. | 114 |
| Ueber Benutzung des Leuchtgases bei chemischen Versuchen; von Dr. O. B. Kühn; Prof. d. th. Ch. in Leipzig | 115 |

Z w e i t e s H e f t.

| | Seite |
|--|-------|
| Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen; von Dr. A. W. Hofmann, VIII. | 117 |
| Ueber das Phloridzin; von Gustav Roser | 178 |
| Notiz über die chemische Formel des Phloridzins; von A. Strecker | 184 |
| Bemerkungen über arsenige Säure, Realgar und Auripigment; von Hausmann | 188 |
| Ueber die Krystallformen einiger organischen Körper; von H. Dauber | 200 |
| Ueber die aus Cyanursäure und Aether entstehenden Verbindungen; von Dr. Limpricht | 208 |
| Methode zur Darstellung reiner Titansäure; von Wöhler | 212 |
| Ueber die Gegenwart von Harnstoff und Hippursäure im Ochsenblut; von F. Verdeil und C. Dollfus | 214 |
| Ueber einige Salze der arsenigen Säure; von James Stein . . . | 218 |
| Daturin, in dem Harn mit Stramonium vergifteter Personen nachgewiesen; von Robert Allan | 223 |
| Ueber den Farbstoff des Sandelholzes; von A. Weyermann und E. Häffely | 226 |
| Ueber die Darstellung von Aetherarten mit Hülfe von Kali und verschiedenen natürlichen Balsamen; von E. A. Scharling . . | 230 |
| Analyse des Misy vom Rammelsberge bei Goslar; von Dr. List . | 239 |
| Analyse des Picroliths von Reichelstein in Schlesien; von Dr. List | 241 |
| Notiz über den Ammoniakgehalt der Atmosphäre; von Prof. Horsford | 243 |

D r i t t e s H e f t.

| | |
|--|-----|
| Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger natürlichen organischen Salzbasen; von Dr. A. v. Planta | 245 |
| Ueber das Apün; von Dr. von Planta und W. Wallace . . . | 262 |
| Ueber die Oele, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Vegetabilien entstehen; von Dr. J. Stenhouse . . | 278 |
| Untersuchungen über Anisol und Phenetol; von August Cahours | 298 |
| Ueber die Nitroprussidverbindungen, eine neue Klasse von Salzen; von Dr. Lyon Playfair | 317 |

| | Seite |
|---|-------|
| Notiz über die chemische Formel der Nitroprussidverbindungen; von John Kyd | 340 |
| Notiz über das Verhalten der Cuminsäure im thierischen Organismus; von A. W. Hofmann | 342 |
| Die fabrikmäßige Darstellung der Essigsäure; briefliche Mittheilung von A. Beringer | 345 |
| Ueber einige Verbindungen des Mannits; von Dr. W. Knop . . . | 347 |
| Ueber das Githagin; von E. A. Scharling | 351 |
| Analyse eines warm- und kaltbrüchigen Stabeisens; von Dr. Rubach | 360 |
| Bildung von Bernsteinsäure durch Oxydation von Buttersäure; von Dessaigues | 361 |
| Abwehr | 362 |



ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIV. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen
Basen *);

von Dr. A. W. Hofmann.

(Gelesen vor der Chemical Society of London, 5. Nov. 1849).

VI.

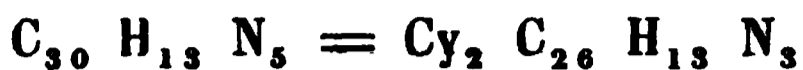
Metamorphosen des Dicyanomelanilins. Bildung des der Cyansäure entsprechenden Gliedes der Anilinreihe.

Unter den Abkömmlingen des Melanilins habe ich unter dem Namen Dicyanomelanilin **) eine Verbindung beschrieben, welche sich durch die Einwirkung des Cyangases auf eine alkoholische Lösung der eben erwähnten Base bildet. Diese Verbindung zeigte in ihrer Constitution die grösste Aehnlichkeit mit dem Cyananilin; auch sie entsteht durch directe Vereinigung des Melanilins mit dem Cyan, ohne Elimination von Wasserstoff; aber während in der Erzeugung des Cyananilins das ursprüngliche Anilinatome sich nur ein Aequivalent Cyan zueignet, giebt sich die complicirte Structur des Melanilins, welches aus

*) Die früheren Abhandlungen, welche zu dieser Reihe gehören, erschienen Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 u. 129; LXXIII, 180.

**) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 129.

der Verschmelzung zweier Anilinatome hervorgeht, auch in seinem Verhalten zum Cyan zu erkennen. Wie aus der Analyse hervorgeht, welche zu der Formel :



führte, verbindet sich in diesem Falle das Melanilin mit zwei Cyanäquivalenten. In der citirten Abhandlung habe ich die **große Leichtveränderlichkeit** des Dicyanomelanilins hervorgehoben; ich habe erwähnt, daß die Einwirkung der Agentien und vorzüglich der Säuren eine große Menge von Zersetzungsercheinungen bedingt, deren genauere Erforschung indessen bis zur Beendigung einiger Versuche über die parallelen Metamorphosen des Cyananilins verschoben wurde.

In den folgenden Blättern will ich die seitdem erhaltenen Resultate mittheilen.

In dem Dicyanomelanilin lassen sich die basischen Eigenschaften des Melanilinatoms noch immer erkennen, obgleich sie weit schwächer hervortreten, als in den durch Substitution entstehenden Abstämmlingen. Ich habe mich vergeblich bemüht, krystallisirte Verbindungen desselben hervorzubringen, während sich die Substitutionsbasen durch die Leichtigkeit auszeichnen, mit der sie Salze bilden; die basische Natur dieses Körpers äußert sich nur noch in seiner Löslichkeit in Säuren, — selbst Pflanzensäuren —, aus welchen Lösungen er durch Ammoniak oder Kali wieder gefällt werden kann. Diefs gelingt indessen auch nur, wenn die Säurelösung augenblicklich mit einem Alkali versetzt wird; nach kurzer Zeit, deren Dauer mit der Stärke und Concentration der angewendeten Säure wechselt, tritt Zersetzung ein und in der Flüssigkeit ist alsdann keine Spur der Cyanbase mehr enthalten.

Bei der Beschreibung des Cyananilins habe ich erwähnt, daß auch die Salzlösungen dieser Base sich nur kurze Zeit lang halten; die Umbildung der correspondirenden Melaninbase erfolgt aber weit rascher, und während die Zersetzung

in dem ersten Falle nur allmählig vor sich geht, tritt die Veränderung letzterer Base beinahe augenblicklich ein.

Das Dicyanomelanilin löst sich in Chlorwasserstoffsäure von gewöhnlicher Stärke zu einer klaren, lichtgelben Flüssigkeit, welche alsbald mit Ammoniak gesättigt, die Base unverändert in allen ihren Eigenschaften wieder absetzt; wird dagegen die Auflösung ein Paar Minuten stehen gelassen, so trübt sie sich plötzlich durch ihre ganze Masse und setzt langsam eine bläsgelbe Substanz von undeutlich krystallinischer Structur ab. Diese Erscheinung tritt fast gleichzeitig mit der Lösung ein, wenn man concentrirte Chlorwasserstoffsäure anwendet, oder wenn die verdünnte Lösung gelinde erwärmt wird. Die Flüssigkeit, aus welcher sich die neue Verbindung abgesetzt hat, enthält eine beträchtliche Menge Chlorammonium.

Da der gelbliche Körper in Wasser nur wenig löslich ist, so kann er durch Waschen leicht von Chlorwasserstoffsäure befreit werden. Er löst sich, obwohl ziemlich schwierig, in siedendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in etwas besser ausgebildeten Krystallrinden wieder ab. Seine Abneigung gegen den krystallinischen Zustand — häufig scheidet er sich als Harzmasse aus, die nur langsam krystallinische Structur annimmt, — erschwert indessen die Reindarstellung sehr. Zu den folgenden Analysen wurden Proben von verschiedener Darstellung verwendet. Analyse V. bezieht sich auf eine Substanz, welche durch Umkrystallisiren der zu IV. verwendeten Verbindung erhalten worden war.

- I. 0,3277 Grm. Substanz gaben 0,8100 Grm. Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.
- II. 0,3160 Grm. Substanz gaben 0,7810 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.
- III. 0,2805 Grm. Substanz gaben 0,6969 Grm. Kohlensäure und 0,1041 Grm. Wasser.

IV. 0,4175 Grm. Substanz gaben 0,4527 Grm. Platin.

V. 0,5065 Grm. Substanz gaben 0,5657 Grm. Platin.

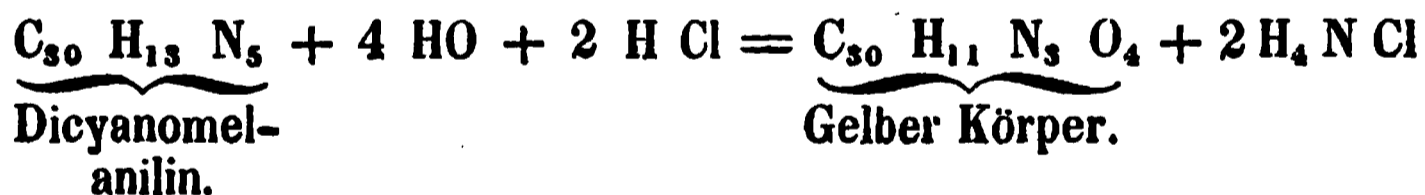
Procente :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 67,41 | 67,40 | 67,76 | — | — |
| Wasserstoff | 4,05 | 4,21 | 4,12 | — | — |
| Stickstoff | — | — | — | 15,38 | 15,84. |

Diese Zahlen lassen sich in die Formel : $C_{30} H_{11} N_3 O_4$ übersetzen, wie sich aus folgender Vergleichung der Versuchsmittel mit den theoretischen Werthen ergibt :

| | | | Theorie | Mittel der Versuche |
|---------|-------------|-----|---------|---------------------|
| 30 Aeq. | Kohlenstoff | 180 | 67,92 | 67,52 |
| 11 „ | Wasserstoff | 11 | 4,15 | 4,12 |
| 3 „ | Stickstoff | 42 | 15,84 | 15,40 |
| 4 „ | Sauerstoff | 32 | 12,09 | — |
| | | | 265 | 100,00. |

Obige Formel veranschaulicht einfach die Umbildung des Dicyanomelanilins unter dem Einflusse der Säuren; dieser Körper assimilirt nämlich 4 Aeq. Wasser, während sich 2 Aeq. Ammoniak ausscheiden, die mit der angewandten Säure in Verbindung treten :

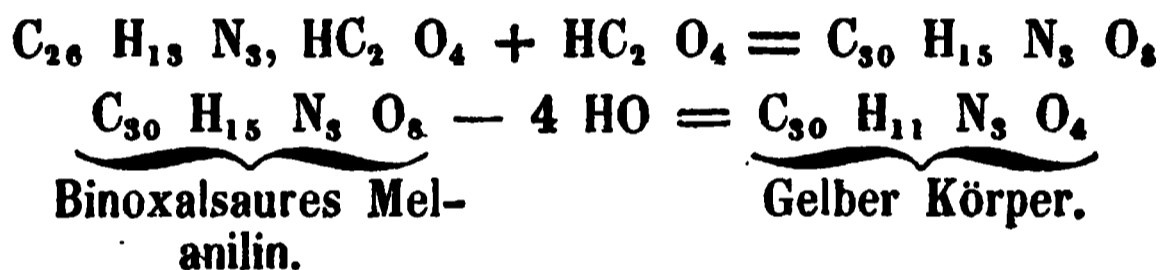


Eine einfache Methode, diese Gleichung zu controliren, bot sich in der Bestimmung der Stickstoffmenge, welche sich aus einer gegebenen Quantität Dicyanomelanilin bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in der Form von Ammoniak ausscheidet. Bei einem solchen Versuche wurden folgende Zahlen erhalten :

2,2529 Grm. Dicyanomelanilin gaben 3,9415 Grm. Platinchloridammonium.

100 Theile des Cyankörpers gaben demnach 10,97 Stickstoff; obige Gleichung verlangt 10,65 Theile.

Diese Bestimmung läßt keinen Zweifel über die Zusammensetzung der neuen Verbindung; die gegebene Formel wird überdies durch verschiedene Zersetzungserscheinungen bestätigt, die ich später beschreiben will. Allein die gegebene Formel, obwohl sie das atomistische Verhältniß der Elemente richtig ausdrückt, läßt uns doch über ihre Anordnung völlig im Unklaren. Die rationelle Interpretirung der Analyse bot indessen nach dem vorausgegangenen Studium der Zersetzung des Cyananilins keine Schwierigkeit. Die Umwandlung dieser letzteren Base in oxalsaures Anilin und Ammoniak, oder vielmehr in Verbindungen, welche durch Wasserverlust aus letzteren entstehen, liefert den Schlüssel zur Erkenntniß der Natur des gelben Körpers, welcher sich als binoxalsaures Melanilin — 4 Aeq. Wasser betrachten läßt.



Der Versuch verleiht dieser Betrachtungsweise unzweideutige Bestätigung. Versetzt man die Alkohollösung der gelben Verbindung mit Ammoniak oder Kalilösung, so erstarrt sie alsbald zu einer krystallinischen Masse von reinem Melanilin. Die Mutterlauge enthält eine beträchtliche Menge Oxalsäure. Um jedem Irrthum zu begegnen habe ich das in dieser Reaction reproducirte Melanilin in ein Platinsalz verwandelt und analysirt.

0,3482 Grm. Platinsalz gaben 0,0825 Grm. Platin.

Platinprocente

23,69.

Platingehalt des Melanilinsalzes

23,65.

Die Verbindung, welche durch die Einwirkung der Säuren auf das Dicyanomelanilin entsteht, gehört somit in die sich täglich erweiternde Klasse von Körpern, welche sich von den sauren Salzen des Ammoniaks oder der organischen Basen

durch den Austritt von 4 Aeq. Wasser ableiten lassen. Succinimid (D'Arcet's Bisuccinamid) und Camphorimid (saures, bernsteinsaures und saures, camphorsaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. Wasser) waren einige der ersten Glieder dieser Gruppe, welche bekannt wurde und in welchen zu einer gewissen Periode die Präexistenz von Imid (HN) angenommen wurde. In der Anilinreihe sind bereits mehrere Repräsentanten dieser Gruppe von den Herren Laurent und Gerhardt erhalten worden; diese Chemiker haben den Namen Anile vorgeschlagen, so daß Succinanil, Camphoranil und Phtalanil, die in der Anilinreihe dem Succinimid, Camphorimid und Phtalimid entsprechenden Verbindungen bezeichnen. Die neue Melanilinverbindung könnte man daher mit dem Namen *Melanoximid* oder *Oxamelanil* bezeichnen. Es verdient bemerkt zu werden, daß ein dem Melanoximid entsprechendes Oxalsäureglied weder in der Ammoniak- noch in der Anilinreihe bis jetzt aufgefunden worden ist.

Körper, welche, wie das Oxamid, die Oxaminsäure, das Succinimid etc. aus anderen durch Wasserelimination entstehen, gehen in der Regel nicht nur durch die Einwirkung der Alkalien, sondern auch unter dem Einflusse der Säuren in die Stammverbindung wieder über. Ich war deshalb begierig zu sehen, wie sich das Melanoximid bei der Behandlung mit Säuren verhalten würde. Dieser Körper wird nur wenig von verdünnten Säuren, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, in denen er unlöslich ist, angegriffen; eine alkoholische Lösung verändert sich aber unter dem Einflusse dieser Säuren ziemlich rasch, besonders in der Siedhitze. Kocht man eine solche Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure, so nimmt sie eine tief gelbe Farbe an, während sich der eigenthümliche cyanartige Geruch, dessen ich im Laufe dieser Untersuchung mehrfach gedacht habe, in besonders heftigem Grade entwickelt. Nach einigen Minuten entfärbt sich die Flüssigkeit wieder und es

läßt sich alsdann Oxalsäure sowohl als Melanilin *) ohne Schwierigkeit in der Lösung nachweisen; das Melanoximid absorbiert also seine 4 Aeq. Wasser auch unter dem Einflusse der Säuren wieder. Oxalsäure und Melanilin sind aber keineswegs die einzigen Producte dieser Reaction, denn beim Abkühlen setzt die Lösung lange schöne Nadeln ab, welche weder Oxalsäure noch Melanilin enthalten; neben diesem Körper, dessen Untersuchung noch nicht vollendet ist, findet man eine ziemlich Menge Ammoniak.

Verschiedene der bis jetzt untersuchten Imidverbindungen, wie das Camphorimid und Phthalimid haben die Eigenschaften von schwachen Säuren; sie verbinden sich z. B. mit Silberoxyd. Die eigentliche Natur dieser Producte ist indessen kaum ermittelt. Einige betrachten sie als Verbindungen der Imide mit den Oxyden, nach Andern sind sie Imide, in welchen Wasserstoff durch Silber vertreten ist. Das Melanoximid ist ebenfalls eine schwache Säure, es löst sich in Kali- und Ammoniak ohne Zersetzung und kann aus diesen Lösungen mit allen seinen Eigenschaften durch eine Säure wieder niedergeschlagen werden. Bei längerer Berührung mit den Alkalien, besonders wenn sie concentrirt sind, werden jedoch, wie erwähnt, 4 Aeq. Wasser assimiliert, indem oxalsaures Melanilin entsteht. Eine Auflösung von Melanoximid in verdünntem Alkohol giebt, besonders auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, mit salpetersaurem Silberoxyd einen lichtgelben amorphen Niederschlag, dessen Analyse aber nicht zu präzisen Resultaten geführt hat. Beim Glühen hinterließ er wechselnde Silberprocente (25,41 — 28,57 und 30,5). Eine Verbindung von Melanoximid

*) Die Zurückbildung des Melanilins aus dem Melanoximid mit Hilfe von Säuren wurde ebenfalls durch die Darstellung und Analyse eines Platinsalzes bestätigt, 0,5177 Grm. Salz gaben 0,1206 Grm. = 23,29 pC. Platin. Die Theorie verlangt 23,65 pC. Platin.

mit Silberoxyd zu gleichen Aequivalenten, würde 28,4 pC. Silber enthalten. Zur Annahme einer solchen Verbindung bedarf es jedoch weiterer versuchlicher Belege.

Es blieb nunmehr nur noch übrig zu versuchen, ob sich das Melanoximid, dessen Natur durch die beschriebenen Versuche hinlänglich festgestellt schien, nicht auch direct durch die Einwirkung der Wärme, — entweder allein oder mit Beihülfe von Entwässerungsmitteln, — auf das saure oxalsaure Melanilin würde darstellen lassen. Letzteres Salz habe ich in der Abhandlung über das Melanilin beschrieben *). Hier bot sich indessen sogleich eine Schwierigkeit in der Metamorphose, welche das Melanilin beim Erwärmen erleidet; es erschien keineswegs leicht, die Temperatur so zu reguliren, daß sich die Reaction auf eine Abscheidung von Wasser beschränke, ohne die rückständige Verbindung zu gefährden. In der That mißlang auch die beabsichtigte Umwandlung vollkommen. Allein der Versuch, obwohl erfolglos im Sinne seiner Anstellung, führte auf der anderen Seite zu einem Resultate, welches ich schon seit längerer Zeit vor Augen gehabt hatte. — Wird das saure oxalsaure Melanilin erhitzt, so schmilzt das Salz und geräth bald in eine Art von Sieden, verursacht durch eine stürmische Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure; gegen das Ende der Operation erscheint ein prachtvolles krystallinisches Sublimat in dem Hals der Retorte, — welches sich bei näherer Untersuchung als Carbanilid erwies, — während eine zähe durchsichtige Masse zurückbleibt, die beim Erkalten zu einem festen Harze erstarrt. Das Gas, welches sich in dieser Zersetzung entwickelt, besitzt in auffallendem Grade den charakteristischen Geruch, den ich so oft erwähnt habe. In keiner früheren Reaction jedoch hatte ich denselben in so heftigem Grade wahrgenommen und ich begann zu hoffen, den räthselhaften Eigen-

*) Diese Annalen LXVII, 129.

thümer desselben, dem ich so oft vergeblich nachgestrebt, diesmal festzuhalten. Allein meine Bemühungen, ihn aus der Mischung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu condensiren, waren erfolglos; und seine Darstellung gelang erst, als ich das Melanoximid selbst, statt des binoxalsauren Melanilins, der Einwirkung der Wärme unterwarf.

Einwirkung der Wärme auf das Melanoximid. Anilocyansäure (Carbanil).

Bei der trocknen Destillation des Melanoximids beobachtet man dieselben Erscheinungen, welche sich beim Erhitzen des sauren oxalsauren Melanilins zeigen. Die Masse schmilzt und entwickelt reichliche Mengen von Gas, worin jedoch Kohlenoxyd in so hohem Grade vorherrscht, daß in gewissen Stadien der Reaction Kohlensäure kaum nachzuweisen ist. Während dieser Gasentbindung destillirt eine Flüssigkeit von lichtgelber Farbe und äußerst starkem Geruch, der gleichzeitig an den des Anilins, des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure erinnert; der Dampf dieser Verbindung verursacht die eigenthümliche erstickende Wirkung, welche man beim Einathmen von Blausäure im Schlunde empfindet und reizt zu Thränen in unwiderstehlicher Weise. Kleine Mengen dieses Körpers, welcher keineswegs sehr flüchtig ist, verdampfen in dem sich während des Processes entwickelnden Gase und ertheilen demselben so penetrante Eigenschaften, daß man es auffangen muß, um Auge und Nase gegen seine Einwirkung zu sichern. Gegen das Ende der Destillation — und besonders wenn man eine recht hohe Temperatur giebt — wird neben der Flüssigkeit ein fester Körper gebildet, der sich als strahliges Krystallsalz über den Retortenhals verbreitet und selbst bis in die Vorlage hinabsteigt; in der Retorte bleibt eine schwachgefärbte, durchsichtige, harzartige Verbindung, ähnlich dem Rückstand, welcher bei der Destillation des Melanilins erhalten wird. Die Ausbeute an roher

Flüssigkeit beträgt etwa 10 pC. des angewendeten Melanoximids; die Gegenwart von Feuchtigkeit in der zu destillirenden Substanz oder in der Retorte und Vorlage muß aufs sorgfältigste vermieden werden; sie würde die Ausbeute noch mehr verringern, da sich die Flüssigkeit im Beiseyn von Wasser schnell zersetzt. Diefs Verhalten erklärt auch, weshalb man in der Destillation des sauren, oxalsauren Melanilins (welche sich von dem Melanoximid, wie erwähnt, nur durch einen Mehrgehalt von 4 Aeq. Wasser unterscheidet) nur Spuren dieser Flüssigkeit erhält; es ist klar, daß in diesem Falle ihre Bildung mit der Wasserausscheidung zusammenfällt, in Folge dessen nur geringe Mengen der Zersetzung entgehen *).

In der Reinigung der Flüssigkeit muß die weiße krystallinische Materie, mit welcher sie stets verunreinigt ist, getrennt werden. Diefs kann nicht durch Destillation geschehen; die Siedpunkte der zu trennenden Körper liegen so nahe, daß das Destillat immer wieder mit Krystallen gemengt ist. Die Scheidung gelingt am besten durch Abkühlung des Gemenges und Filtriren, nachdem sich die Krystalle so vollständig als möglich abgesetzt haben. Da ich nur eine kleine Menge der Flüssigkeit zu meiner Verfügung hatte, so filtrirte ich mit Hülfe des Luftdrucks, indem ich mittelst eines durchbohrten Korkes einen kleinen Trichter in eine Röhre befestigte, aus welcher ein Theil der Luft durch Erwärmen verdrängt war. Beim vollständigen Erkalten wurde die Flüssigkeit durch das feine Filter gepresst, während die Krystalle zurückblieben. Da der Zutritt von Feuchtigkeit in allen Operationen nach Kräften vermieden worden war, so brauchte die Flüssigkeit nunmehr nur noch rectificirt

*) Ich habe die Entwicklung von Wasser zu vermeiden gesucht, indem ich das Melanilinsalz mit wasserfreier Phosphorsäure destillirte. Das Resultat war indessen keineswegs befriedigend; es trat beinahe vollständige Verkohlung ein.

zu werden, um für die Analyse fertig zu seyn. Bei der Destillation in einer Röhre trat bei 178° regelmässiges Sieden ein; gegen das Ende der Operation stieg der Siedpunkt langsam bis auf 180°. Das auf diese Weise erhaltene Product war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche den heftigen Geruch in ungeschwächtem Grade besaß.

Für die folgenden Analysen wurden Proben von verschiedener Darstellung angewendet : Kohlenstoffbestimmung I. bezieht sich auf das Product einer ersten Bereitung, die zu einer Periode vorgenommen wurde, zu welcher ich noch unvollständig mit den Eigenschaften der fraglichen Substanz bekannt war. Kohlenstoffbestimmung II. und die Stickstoffbestimmung (III.) wurden mit einer später in größerem Maßstabe dargestellten Substanz angestellt.

I. 0,2041 Grm. Flüssigkeit gaben 0,5226 Grm. Kohlensäure und 0,0810 Grm. Wasser.

II. 0,2610 Grm. Flüssigkeit gaben 0,6720 Grm. Kohlensäure und 0,1020 Grm. Wasser.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde der Dampf der Flüssigkeit über eine lange Lage Natron-Kalk geleitet und mit der resultirenden Mischung der Platindoppelsalze des Anilins und Ammoniums verfahren, wie bei der Analyse des Cyananilins *) angegeben wurde.

III. 0,4557 Grm. Flüssigkeit gaben 0,3830 Grm. Platin.

Procentische Zusammensetzung :

| | I. | II. | III. |
|-------------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 69,83 | 70,21 | — |
| Wasserstoff | 4,40 | 4,34 | — |
| Stickstoff | — | — | 11,92. |

*) Diese Annal. LXVI, 129.

Diese Zahlen, besonders wenn wir uns vorzugsweise auf die zweite Analyse verlassen, führen zu der Formel :

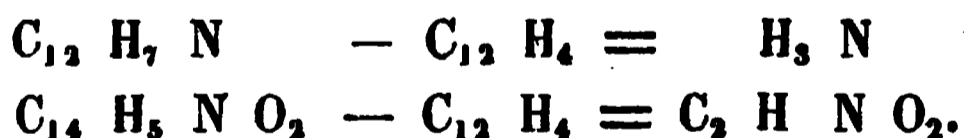


welche folgende Werthe verlangt :

| | | |
|---------------------|-----------|---------------|
| 14 Aeq. Kohlenstoff | 84 | 70,58 |
| 5 „ Wasserstoff | 5 | 4,20 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | 11,76 |
| 2 „ Sauerstoff | 16 | 13,46 |
| | <hr/> 119 | <hr/> 100,00. |

Die vorstehende Formel wird durch eine Reihe von sehr präzisen Reactionen unterstützt, welche zusammengenommen vielleicht einen höheren Grad experimentaler Beweiskraft in sich tragen, als er der Elementaranalyse, selbst der genannten, zugestanden werden dürfte.

Ehe wir jedoch diese Reactionen ins Einzelne verfolgen, wollen wir die Stellung des neuen Körpers kurz fixiren. Diese Stellung ergibt sich alsbald, wenn wir nachforschen, ob die Ammoniakreihe eine ähnliche Verbindung aufzuweisen hat. Zieht man die elementare Differenz ($\text{C}_{12} \text{H}_4$), welche das Anilin von dem Ammoniak unterscheidet, von der obigen Formel ab, so gelangen wir sogleich zu einem bekannten Ausdruck :

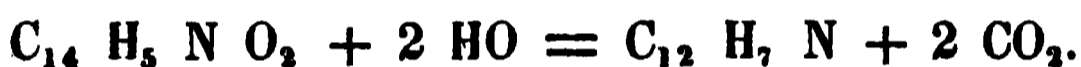
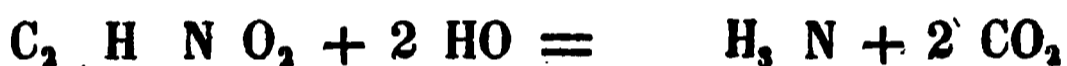


Die Formel $\text{C}_2 \text{H N O}_2$ ist die des Cyansäurehydrates und die neue Verbindung repräsentirt somit den Typus Cyansäure in der Anilinreihe; oder mit anderen Worten, der neue Körper steht zu dem Anilin in derselben Beziehung, wie das Cyansäurehydrat zu dem Ammoniak.

Da das Cyansäurehydrat durch sehr bestimmt ausgesprochene Reactionen characterisirt ist, so liefs sich die Analogie beider Verbindungen durch den Versuch leicht nachweisen. Diese Analogie hat sich — es mag schon hier gesagt seyn —

beinahe in allen Richtungen verfolgen lassen, — so dafs ich der Kürze halber und provisorisch die neue Verbindung mit dem Namen *Anilocyansäure* bezeichnen will, obwohl, aus Gründen die aus dem Laufe der Untersuchung erhellen werden, ich nicht im Stande gewesen bin, Verbindungen, welche den cyansauren Salzen entsprächen, hervorzubringen.

Die Einwirkung der Säuren und Basen auf die Anilocyansäure schien sich als Ausgangspunkt der Vergleichung darzubieten. Unter dem Einflusse beider Klassen von Agentien spaltet sich das Cyansäurehydrat unter Zuziehung der Elemente von 2 Aeq. Wasser, in Kohlensäure und Ammoniak. Eine völlig analoge Zersetzungsweise beobachtet man bei der Anilocyansäure; diese Verbindung wird durch Kalilauge sowohl als durch Chlorwasserstoffsäure rasch angegriffen, indem sich entweder Anilin oder Kohlensäure entwickelt, während kohlen-saures Kali oder chlorwasserstoffsäures Anilin zurückbleibt.



Hat man statt der Chlorwasserstoffsäure concentrirte Schwefelsäure angewendet, so erhält man Sulphanilsäure, wie zu erwarten war. — Das Cyansäurehydrat ist, wie man weifs, auch bei Abwesenheit von Säuren oder Alkalien, noch fähig, Wasser zu fixiren, allein in diesem Falle erstreckt sich die Metamorphose auf 2 Aequivalente.

Das Ammoniak, welches sich in der Zersetzung des ersten entwickelt, verbindet sich mit einem zweiten noch unveränderten Aequivalent Cyansäurehydrat zu Harnstoff (Bicarbamid), während Kohlensäure entweicht. In ähnlicher Weise entwickelt die Anilocyansäure bei der Behandlung mit Wasser Kohlensäure — bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erhitzen — während sich das Oel in eine krystallinische Masse verwandelt.

Die so erzeugten Krystalle sind in Wasser unlöslich, lösen

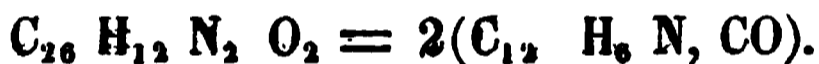
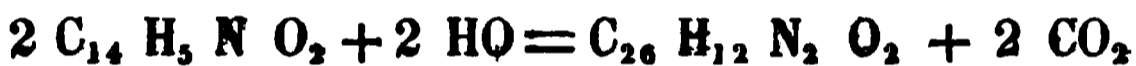
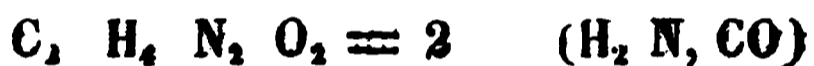
sich aber in Alkohol; sie haben alle Eigenschaften des Carbanilids *). Zum Ueberflufs wurde eine Verbrennung gemacht.

0,1743 Grm. Krystalle gaben 0,4675 Grm. Kohlensäure und 0,0904 Grm. Wasser.

Procente :

| | Carbanilid | Versuch |
|-------------|------------|---------|
| Kohlenstoff | 73,58 | 73,15 |
| Wasserstoff | 5,66 | 5,76. |

Erinnern wir uns, dafs sich der Harnstoff als Bicarbamid betrachten läfst, so springt die Analogie in der Zersetzung beider Cyansäuren unter dem Einflusse des Wassers sogleich in die Augen. Die eine liefert 2 Aeq. Carbamid, die andere 2 Aeq. Carbanilid, wie folgende Gleichungen veranschaulichen :



Nicht weniger symmetrisch sind die Veränderungen beider Verbindungen bei der Einwirkung von Anilin oder Ammoniak. Cyansäurehydrat liefert bei der Behandlung mit Anilin, Carbamid - Carbanilid, während bei der Einwirkung auf Anilocyansäure Carbanilid allein auftritt.



In derselben Weise bilden Cyansäurehydrat und Ammoniak Harnstoff (Bicarbamid), während die Anilocyansäure in Carbamid - Carbanilid übergeht.



*) Diese Annalen LXX, 138.

Diese verschiedenen Reactionen erfolgen augenblicklich auf Zusatz von Ammoniak oder Anilin zur Anilocyansäure, die sogleich krystallinisch erstarrt, während Wärme in beträchtlicher Menge frei wird. Es war nicht unwahrscheinlich, daß alle Ammonide — ein Ausdruck, welcher sämtliche durch das Ammoniak repräsentirte Basen bezeichnen möge — ein ähnliches Verhalten zur Anilocyansäure zeigen würden. Da sich von Herrn Nicholson's Untersuchung her noch eine kleine Menge Cumidin in meiner Sammlung befand, so liefs ich diese Base auf die Anilocyansäure einwirken. Das Gemenge erstarrte sogleich zu einer festen Krystallmasse. In zu geringer Menge erhalten, um eine Analyse damit anzustellen, wurde dieses Product nicht weiter untersucht; allein es ist kaum zu bezweifeln, daß es als eine, dem Carbamid-Carbanilid oder Oxamid-Oxanilid entsprechende Verbindung von Carbanilid mit Carbocumidid angesehen werden muß, deren Bildung durch die Gleichung :



ausgedrückt wäre.

Toluidin und selbst Leucolin, welches sich durch seine Abneigung gegen krystallinische Formen auszeichnet, verhalten sich ähnlich.

Die Einwirkung der Anilocyansäure auf die verschiedenen Alkohole, auf Holzgeist, Weinalkohol und Fuselöl und selbst auf Phenylhydrat, giebt nicht weniger bestimmte Resultate; und auch hier läfst sich wiederum die Analogie mit dem Cyansäurehydrat verfolgen.

Die Anilocyansäure löst sich in den verschiedenen Alkoholen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, indem sich klare Flüssigkeiten bilden, welche nach einigen Augenblicken prachtvolle Krystalle absetzen. Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 100°.

Die Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, sind in der Regel Gemenge, aus welchen sich die individuellen Bestandtheile nur schwierig ausscheiden lassen. Ich bin im Augenblick aufser Stande, der Gesellschaft Zahlen vorzulegen, welche die Zusammensetzung dieser Verbindungen auf eine unzweideutige Art fixiren; allein auf den Grund einiger Annäherungsergebnisse hin, welche in der Verbrennung *) noch nicht völlig reiner und in unzureichender Menge angewendeter Substanzen erhalten wurden, habe ich mir nichts desto weniger eine bestimmte Ansicht hinsichtlich dieser Körper gebildet.

Die Untersuchungen von Liebig und Wöhler haben gelehrt, daß die Alkohole entweder ein oder zwei Aeq. Cyansäurehydrat zu fixiren vermögen. Es entstehen auf diese Weise zwei Reihen von Verbindungen, die Urethan- oder Carbamin-

*) Da ich nicht weiß ob und wenn es mir vergönnt seyn wird zu diesem Gegenstand zurückzukehren, so füge ich die in der Verbrennung der Methyl- und Aethylverbindung erhaltenen Zahlen bei. Die Substanzen waren aber in zu geringer Menge dargestellt worden, um eine erfolgreiche Reinigung zuzulassen.

Analyse der Methylverbindung :

0,1970 Grm. Substanz gaben 0,4580 Grm. Kohlensäure und 0,1310 Grm. Wasser.

| Entsprechende Procente | | C ₁ , H, N O ₄ |
|------------------------|-------|--------------------------------------|
| Kohlenstoff | 63,40 | 63,57 |
| Wasserstoff | 7,38 | 5,96. |

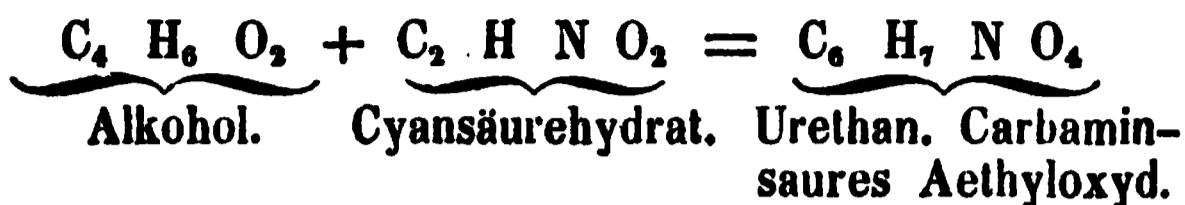
Analyse der Aethylverbindung :

0,1035 Grm. Substanz gaben 0,2533 Grm. Kohlensäure und 0,0620 Grm. Wasser.

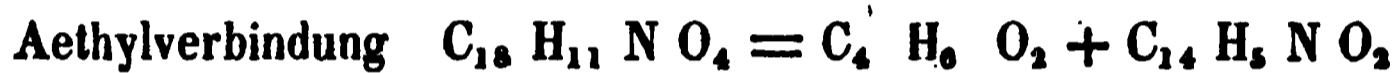
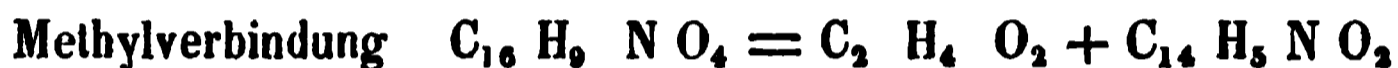
| Entsprechende Procente | | C ₁ , H ₁₁ , N O ₄ |
|------------------------|-------|---|
| Kohlenstoff | 66,74 | 65,45 |
| Wasserstoff | 6,65 | 6,66. |

Vorstehende Zahlen, obwohl von der Theorie zu weit entfernt, um vollgültiges Zeugniß für die Existenz der fraglichen Verbindungen abzulegen, verliehen der Annahme derselben nichts desto weniger einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Zur definitiven Feststellung bedarf es indessen charakteristischerer Resultate.

säure-Aether (welche auch in vielen anderen Reactionen gebildet werden) und die Allophansäure-Aether.

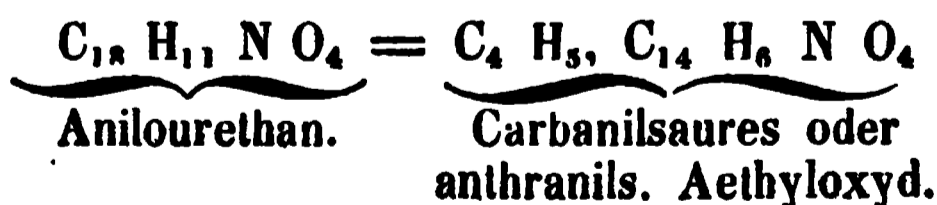
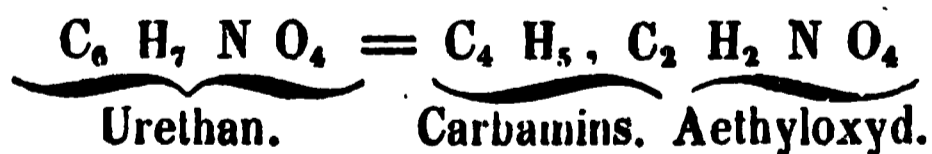


Die Anilocyansäure scheint sich analog zu verhalten. Ich habe mich durch die Analyse (siehe Anmerkung) überzeugt, daß die gewöhnlichen Alkohole durch Absorption von 1 Aeq. Cyansäurehydrat folgende Reihe von Verbindungen liefern :



Ich kann nicht mit Sicherheit behaupten, daß auch eine dem Allophansäure-Aether correspondirende Anilocyangruppe existirt; auch wage ich nicht in diesem Augenblick über die aus dem Phenylhydrat entstehende Verbindung ein Urtheil zu fällen.

Wenn wir in den Urethanen eine besondere Säure, die Carbaminsäure, als präexistirend voraussetzen, so müssen die Glieder der vorstehenden Reihe als die Aether der Carbanilsäure oder Anthranilsäure angesehen werden.



Ich weiß nicht, ob diese Körper in der That Anthranilsäure enthalten, oder ob sie den wahren Anthranilsäure-Aethern nur isomer sind, obwohl erstere Ansicht mir wahrscheinlicher erscheint. Gerne hätte ich die Untersuchung dieser Verbindungen

weiter verfolgt; sie bieten unter mehr als einem Gesichtspunkte besonderes Interesse dar, denn wir dürfen mit Sicherheit erwarten, daß sie ähnlich den Cyansäure-Aethern unter dem Einflusse von Agentien, die Kohlensäure fixiren, in eine neue Reihe von Basen übergehen werden, welche aus dem Anilin durch die Substitution der Alkoholradicale für Wasserstoff entstehen. Allein durch Mangel an Material gehindert, diese schönen Reactionen weiter zu verfolgen, muß ich die Vollendung dieser Untersuchung bis zur Entdeckung einer einfacheren Methode, die Anilocyansäure in größerer Menge zu gewinnen, verschieben. Die Darstellung des Anilins aus Indigo oder Benzol, seine Reinigung und Umwandlung in Melanilin; die Behandlung dieser Base mit Cyangas und die Ueberführung des auf diese Weise erhaltenen Dicyanomelanilins in Melanoximid, das wieder nur eine geringe Ausbeute von Anilocyansäure liefert — diese lange und complicirte Reihe von Metamorphosen hat nicht wenig Zeit und Mühe in Anspruch genommen. Auch kam ich hier nicht unerwähnt lassen, wie sehr ich meinen Assistenten, den Herren Nicholson und Abel zu Dank verpflichtet bin für den Eifer und die Geschicklichkeit, mit denen sie mich bei der langwierigen Untersuchung über die flüchtigen organischen Basen unterstützt haben.

Nachdem ich in den vorhergehenden Abschnitten versucht habe, die Natur der Anilocyansäure festzustellen, muß ich nochmals zu den Bedingungen zurückkehren, unter welchen sich dieser Körper bildet, und um wo möglich die Beziehungen desselben zu dem Melanoximid, aus welchem er entsteht, zu ermitteln.

Die Zersetzung eines so complicirten Atomes, wie wir es in dem Melanoximid haben, durch die Wärme, muß natürlich ein sehr verwickelter Proceß seyn; auch zeigt die Mannichfaltigkeit der gleichzeitig gebildeten Producte — Kohlenoxyd, Kohlensäure, Anilocyansäure, krystallinisches Sublimat und

harziger Rückstand — daß sich in dieser Reaction verschiedene Metamorphosen neben einander vollenden. Ich gestehe offen, daß ich nicht im Besitze hinreichender Thatsachen bin, um von sämtlichen Erscheinungen dieser Umbildung eine genügende Erklärung zu geben und biete die folgenden Bemerkungen nur als den allgemeinen Ausdruck der Ansicht, welche ich mir über diesen Vorgang gebildet habe, indessen ich von Anderen eine befriedigendere Interpretation der verschiedenen Thatsachen erwarte.

Um das Verhalten des Melanoximids unter dem Einflusse einer höheren Temperatur verständlich zu machen, wird es rathsam seyn, einige Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Melanilin selbst voranzuschicken.

Einwirkung der Wärme auf das Melanilin.

Das Melanilin kann, wie bereits früher bemerkt wurde, der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; zwischen 120 und 130° schmilzt die Base und erstarrt nach dem Erkalten mit krystallinischer Structur. Erhitzt man es aber zu einer zwischen 150 und 170° liegenden Temperatur, so tritt Zersetzung ein.

Bei dieser Temperatur destilliren farblose Anilintropfen über, anfangs ohne Beimischung von Ammoniak, nach und nach aber unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung. Diese kann nicht vermieden werden, auch wenn man die Temperatur ziemlich weit unter 170° hält; darüber hinaus erhitzt entwickelt das Melanilin reichlich Ammoniak. Es gelang auf keine Weise die Temperatur so zu reguliren, daß sich nur Anilin erzeugt hätte. Diese Bemerkungen reichen hin um anzudeuten, wie schwer es seyn muß, den Rückstand der Destillation von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dieser Rückstand ist eine durchsichtige, schwach gefärbte, spröde Harzmasse, welche unlöslich in Wasser ist, sich aber in Alkohol, obwohl schwierig, zu einer

sehr langsam filtrirenden Flüssigkeit löst. Es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen, allein — wie es scheint — in verändertem Zustande. Der Melanilinrückstand wurde wiederholt analysirt; ich führe folgende Verbrennungen an, welche mit Proben verschiedener Darstellung vorgenommen wurden.

- I. 0,1927 Grm. Substanz gaben 0,5108 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser.
- II. 0,3730 Grm. Substanz gaben 1,0043 Grm. Kohlensäure und 0,1710 Grm. Wasser.
- III. 0,2970 Grm. Substanz gaben 0,8017 Grm. Kohlensäure und 0,1360 Grm. Wasser.
- IV. 0,3185 Grm. Substanz gaben 0,8670 Grm. Kohlensäure und 0,1525 Grm. Wasser.

In Procenten :

| | I. | II. | III. | IV. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 72,29 | 73,43 | 73,62 | 74,24 |
| Wasserstoff | 5,65 | 5,09 | 5,08 | 5,32. |

Unter diesen Analysen scheint mir Kohlenstoffbestimmung I. das meiste Vertrauen zu verdienen. Der hierzu verwendete Rückstand war mit der größten Sorgfalt dargestellt worden; in seiner Bildung hatte sich nur sehr wenig Ammoniak entwickelt. Um mich der Abwesenheit mechanisch eingeschlossenen Anilins zu versichern, war derselbe in mit wenig Chlorwasserstoffsäure versetztem Alkohol gelöst und durch Wasser wieder niedergeschlagen, alsdann mit verdünntem Ammoniak gewaschen und getrocknet worden. Für die übrigen Verbrennungen war der Rückstand nur durch Erhitzen erhalten worden. Die Zahlen der ersten Kohlenstoffbestimmung, lassen sich, wenn man die Differenz als Stickstoff betrachtet, in die Formel



übersetzen, welche folgende Werthe verlangt :

| | | |
|-------------------------|-----|---------|
| 54 Aeq. Kohlenstoff | 324 | 72,49 |
| 25 „ Wasserstoff | 25 | 5,59 |
| 7 „ Stickstoff | 98 | 21,92 |
| 1 „ Melanilin Rückstand | 447 | 100,00. |

Die einfachste Interpretirung dieser Formel läßt den Rückstand als eine Verbindung von Anilin-Mellon mit Anilin ansehen.

Mellon $C_6 N_4$

Anilin-Mellon $C_6 N_4 (C_{12} H_8) = C_{18} H_4 N_4$

$C_{54} H_{25} N_7 = C_{18} H_4 N_4 + 3 C_{12} H_7 N$.

Stellt diese Formel wirklich die Zusammensetzung des fraglichen Körpers dar, so würde seine Bildung durch die Trennung von 2 Anilinatomen von 3 Aeq. Melanilin erfolgen.

$3 C_{26} H_{13} N_3 = C_{78} H_{39} N_9$

$2 C_{12} H_7 N = \frac{C_{24} H_{14} N_2}{C_{54} H_{25} N_7}.$

Ich habe obige Formel durch die Bestimmung des Verlustes zu controliren gesucht, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet. Die folgenden Versuche zeigen, daß die Einwirkung der Wärme eine Reihe von Veränderungen bedingt, deren verschiedene Phasen sich nur schwierig im Einzelnen fassen lassen, da mehrere Zersetzungen nebeneinander herzulaufen scheinen.

Mehrere Stunden einer Temperatur von 150 bis 170° ausgesetzt, zeigte das Melanilin folgende Verluste.

- I. 0,2993 Grm. Melanilin verloren 0,0910 Grm. = 30,40 pC.
nach einer weiteren Stunde 0,0937 Grm. = 31,30 pC.
- II. 0,2980 Grm. Melanilin verloren 0,0867 Grm. = 29,09 pC.
nach einer weiteren Stunde 0,0970 Grm. = 32,55 pC.
- III. 0,6517 Grm. Melanilin verloren 0,2005 Grm. = 30,76 pC.
- IV. 2,1840 Grm. Melanilin verloren 0,682 Grm. = 31,22 pC.

Bei weiterer Fortsetzung des Versuchs entwickelte sich reichlich Ammoniak und der Verlust stieg nach und nach auf 35 und selbst auf 37 pC. Aus diesen Versuchen ersieht man,

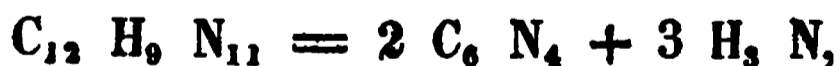
dafs das Melanilin bei der angedeuteten Temperatur beiläufig 30 pC. Anilin verliert und dafs die Zersetzung hierauf in eine neue Phase tritt, in welcher sich anfangs langsam, später reichlich Ammoniak ausscheidet. Der theoretische Verlust — wenn man annimmt, dafs sich 2 Anilinatome von 3 Aeq. Melanilin trennen, — beträgt 29,28 pC.; allein die Unmöglichkeit, einer Ammoniakentwicklung ganz vorzubeugen, dürfte sowohl erklären, warum in allen Fällen ein etwas gröfserer Verlust beobachtet wurde, als auch weshalb der Kohlenstoff der oben angeführten Verbrennungen meist etwas zu hoch, der Wasserstoff aber etwas zu niedrig ausgefallen ist.

Ohne daher die späteren Veränderungen des Melanilins in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen, werden wir uns von der Wahrheit nicht weit entfernen, indem wir annehmen, dafs in einem gewissen Stadium der Reaction der Melanilinrückstand vorzugsweise aus einem Körper



besteht, welcher sich als eine Verbindung von Anilin-Mellon mit Anilin ansehen läfst.

Diese Betrachtungsweise hat überdies zwei Analogien für sich. Die Substanz, welche Liebig in der Destillation des Schwefelcyanammoniums erhalten und unter dem Namen Melam beschrieben hat, kann als eine Verbindung von 2 Aeq. Mellon mit 3 Aeq. Ammoniak angesehen werden



und es ist bekannt, dafs sie sich dieser Ansicht gemäfs bei der Einwirkung der Wärme zerlegt.

Laurent *) hat ferner in der Destillation des Chlorycyananilids einen Körper erhalten, dessen Eigenschaften denen des Melanilinrückstands sehr nahe stehen und welcher seiner

*) Ann. Chim. Phys. [3] XXII, 97.

Bildungsweise gemäß, höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen, gewiß



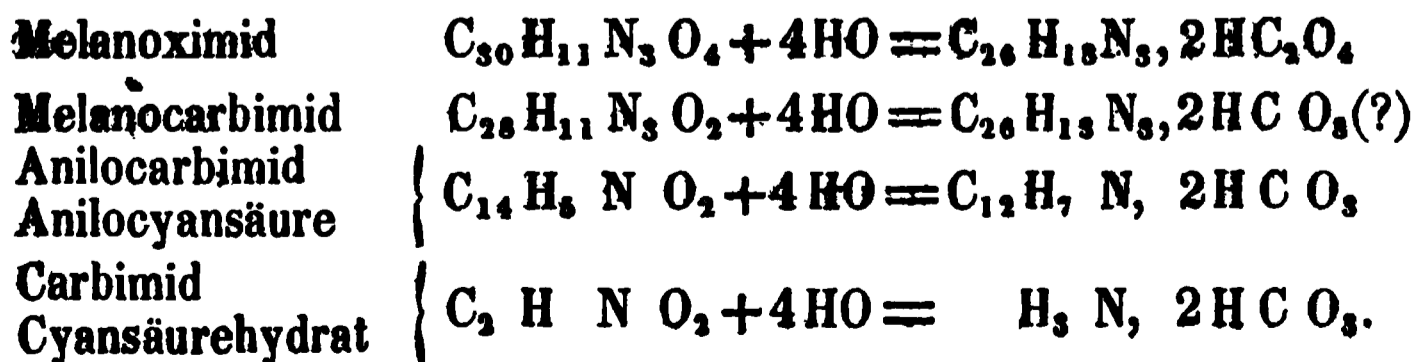
enthält, d. h. Anilin-Mellon + 1 Aeq. Anilin.

Einwirkung der Wärme auf der Melanoximid.

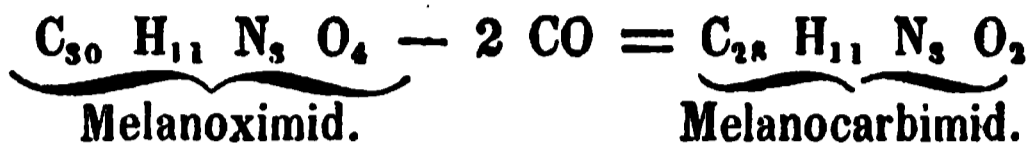
Der vorstehende Paragraph über das Verhalten des Melanilins in der Wärme, obwohl nur unvollständig durch Versuche belegt, wird nichtsdestoweniger das Verständniß der Umwandlungen, welche das Melanoximid in seinem Uebergang in Anilocyansäure erleidet, wesentlich erleichtern.

Das Melanoximid, die Anilocyansäure und das Cyansäurehydrat sind sämtlich Verbindungen derselben Ordnung; sie alle lassen sich entstanden denken aus sauren Salzen durch Elimination von 4 Aeq. Wasser.

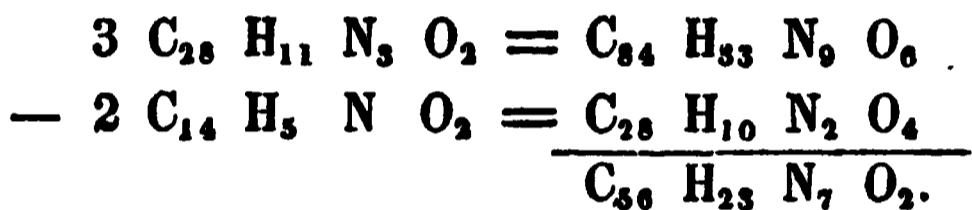
Das Melanoximid ist, wie wir gesehen haben, saures oxalsaures Melanilin — 4 Aeq. Wasser, die Anilocyansäure saures kohlenaures Anilin — 4 Aeq. Wasser, weshalb sie auch als Anilocarbimid oder in Gerhardt und Laurent's Nomenclatur als Carbanil bezeichnet werden könnte, das Cyansäurehydrat endlich ist Carbimid oder doppelt kohlenaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. Wasser. In die folgende Tabelle, welche die Formeln dieser verschiedenen Substanzen darstellt, schalte ich als zweites Glied das Melanocarbimid ein, eine noch zu entdeckende Verbindung, welche zu einem Melanilin-Bicarbonat in derselben Beziehung stehen würde, wie die Anilocyansäure und das Cyansäurehydrat zu den doppelt kohlenauren Salzen des Anilins und Ammoniaks.



Erinnert man sich, dass in der Destillation des Melanoximids eine reichliche Einwickelung von Kohlenoxyd stattfindet, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass das erste Product der Einwirkung der Wärme in der That aus Melanocarbimid besteht :



Dieses Melanocarbimid würde alsdann die Anilocyansäure oder das Anilocarbimid in derselben Weise liefern, wie das Melanilin Anilin entwickelt. Nehmen wir an, dass die Zersetzung beider Körper parallel sey, so lässt sich die Einwirkung der Wärme auf das Melanocarbimid durch folgende Formeln darstellen :



Der Rückstand, welcher bei der Destillation des Melanoximids in der Retorte bleibt und in seinen physikalischen Eigenschaften in hohem Grade dem Melanilinrückstand gleicht, würde somit auch seiner Zusammensetzung nach als eine Verbindung von ähnlicher Ordnung erscheinen, indem es sich als Anilin-Mellon + 2 Aeq. Anilin + 1 Aeq. Anilocyansäure betrachten liesse.

Melanilinrückstand $\text{C}_{54}\text{H}_{23}\text{N}_7 = \text{C}_{18}\text{H}_4\text{N}_4 + 2 \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} + \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$

Melanoximidrückst. $\text{C}_{56}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_4\text{N}_4 + 2 \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} + \text{C}_{14}\text{H}_5\text{NO}_2$.

Ich habe einen derartigen Rückstand analysirt, allein die völlige Abwesenheit jeder Garantie für die Reinheit und Individualität der zurückbleibenden Materie und die Schwierigkeit — um nicht zu sagen Unmöglichkeit — eine nicht krystallinische und nicht flüchtige Substanz zu reinigen, müssen natürlich die Genauigkeit der erhaltenen Resultate sehr beeinträchtigen.

I. 0,3080 Grm. Rückstand gaben 0,8050 Grm. Kohlensäure und 0,1140 Grm. Wasser.

II. 0,2070 Grm. Rückstand gaben 0,2885 Grm. Platin.

In Procenten :

| | I. | II. |
|-------------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 71,28 | — |
| Wasserstoff | 4,14 | — |
| Stickstoff | — | 19,77. |

Obige Formel verlangt folgende Werthe :

| | | |
|---------------------|-----------|---------------|
| 56 Aeq. Kohlenstoff | 336 | 71,04 |
| 23 „ Wasserstoff | 23 | 4,86 |
| 7 „ Stickstoff | 98 | 20,72 |
| 2 „ Sauerstoff | 16 | 3,38 |
| | <hr/> 473 | <hr/> 100,00. |

Die Umwandlung des Melanoximids in Anilocyansäure würde sich demnach in folgender Gleichung darstellen :



Die in dem zweiten Theile dieser Gleichung aufgezählten Producte sind indessen keineswegs die einzigen Producte der Reaction. Ich habe wiederholt erwähnt, daß sich gleichzeitig mit dem Kohlenoxyd eine gewisse Menge Kohlensäure entwickelt. Letztere scheint indessen das Resultat einer secundären Zersetzung zu seyn, denn in Betreff des Verhältnisses, in welchem sie sich zu dem Kohlenoxyd entwickelt, habe ich weder in verschiedenen Versuchen, noch in den verschiedenen Stadien desselben Versuches übereinstimmende Resultate erhalten.

Ein weiteres secundäres Product ist das krystallinische Sublimat, welches sich besonders gegen das Ende des Versuchs, wenn die Temperatur sehr beträchtlich gesteigert worden ist, erzeugt. Diese Materie, welche sich, wenn die Einwirkung dieser hohen Temperatur einige Zeit ausdauert, in Gestalt einer krystallinischen Bekleidung über den Retortenhals ausbreitet, wurde gesammelt, zwischen Filtrirpapier gepreßt

und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse gab sie als reines Carbanilid zu erkennen.

0,2880 Grm. Substanz gaben 0,7774 Grm. Kohlensäure und 0,1480 Grm. Wasser.

| | Versuchsprocente | C ₁₁ , H ₈ , N, O |
|-------------|------------------|---|
| Kohlenstoff | 73,61 | 73,58 |
| Wasserstoff | 5,71 | 5,66. |

Die Reactionen und Eigenschaften der Verbindung stimmen gleichfalls mit denen des Carbanilids von anderer Abkunft überein.

In welcher Art nun, kann man fragen, bildet sich das Carbanilid in der Destillation des Melanoximids? Ich glaube, dass man dieser Bildung auf zweierlei Weise Rechnung tragen kann. Nehmen wir an, dass bei der hohen Temperatur, unter deren Einfluss sich die Umbildung vollendet, eine gewisse Menge Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Rückstand in der Form von Wasser entwickelt wird. Dieses Wasser trifft mit dem Dampfe der Anilocyansäure, welcher die Retorte füllt, zusammen; augenblicklich bildet sich Carbanilid unter Entwicklung von Kohlensäure.



Wir haben in der That oben gesehen, dass sich diese Gleichung auf das bestimmteste im Versuche bestätigt und es mag hier nochmals erwähnt werden, dass die Unmöglichkeit, Anilocyansäure aus dem sauren oxalsauren Melanilin direct zu erhalten, einfach in der Entwicklung der 4 Wasseräquivalente ihre Erklärung findet, welches das letztere mehr enthält, als das Melanoximid und welche mehr als hinreichend sind, um jede Spur von Anilocyansäure in Carbanilid und Kohlensäure zu verwandeln, was denn auch hinreichend die starke Kohlensäureentwicklung und die reichliche Sublimation von Carbanilid in der Destillation des sauren oxalsauren Melanilins erklärt.

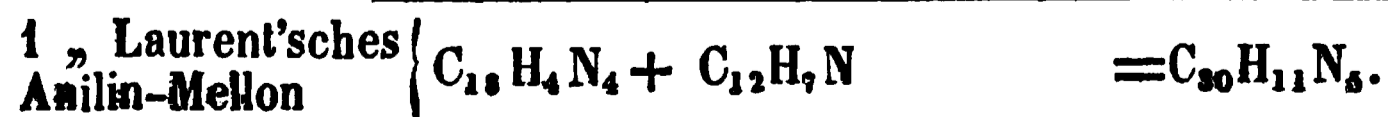
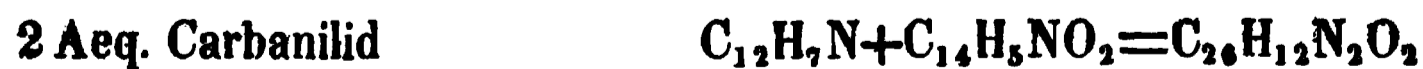
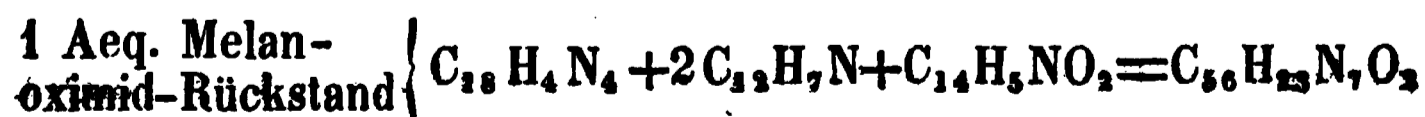
Die angeführte Reaction würde somit nicht nur für die Gegenwart des Carbanilids, sondern auch für die der Kohlensäure unter den Destillationsproducten des Melanoximids Rechnung ablegen.

Allein, obwohl es kaum zu bezweifeln ist, daß ein Process, wie der angeführte, in der Bildung des Carbanilids mitwirkt, so dürfte nichtsdestoweniger die grössere Menge der in der Destillation des Melanoximids erzeugten Krystalle einer anderen Reaction angehören. Indem wir nochmals zu dem Ausdruck zurückkehren, der sich für den Melanoximidrückstand gestaltete, finden wir, daß in der theoretischen Formel :

$$\text{C}_{56} \text{H}_{23} \text{N}_7 \text{O}_2 = \text{C}_{18} \text{H}_4 \text{N}_4 + 2 \text{C}_{12} \text{H}_7 \text{N} + \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{N} \text{O}_2,$$
 zu welcher wir gelangten, gleichzeitig neben dem Anilin-Mellon auch Anilin und Anilocyansäure figuriren. Bei der Betrachtung der Reactionen, welche die letztere Substanz characterisiren, habe ich aber erwähnt, daß sie sich mit dem Anilin zu einer Krystallmasse von reinem Carbanilid vereinigt.



• Es ist sehr wahrscheinlich, daß die grössere Menge des die Anilocyansäure gegen das Ende der Destillation begleitenden Carbanilids in einer ähnlichen Reaction entsteht, indem sich unter dem Einflusse einer sehr hohen Temperatur die Elemente von 1 Aeq. Anilocyansäure von dem Rückstande trennen, welcher sich auf diese Weise in Anilin-Mellon mit 1 Aeq. Anilin, welches, wie erwähnt, Laurent in der Destillation des Chlorcyananilids erhalten hat, verwandeln würde.



Diese Ansicht bestätigt sich auch theilweise durch den Versuch. Eine Probe des Melanoximidrückstandes, welcher einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden war, so daß man annehmen darf, daß jede Spur von Anilocyansäure und Carbanilid ausgetrieben sey, gab bei der Analyse folgende Resultate.

0,3708 Grm. Substanz gaben 0,9146 Grm. Kohlensäure und 0,1515 Grm. Wasser.

Procente :

Kohlenstoff 67,27
Wasserstoff 4,54.

Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

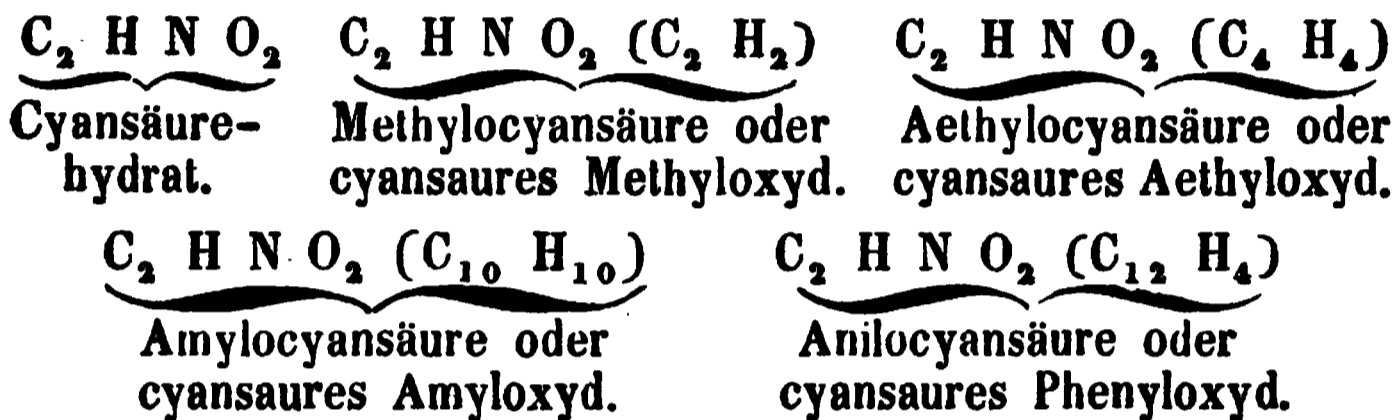
| | | |
|---------------------|-----|---------|
| 30 Aeq. Kohlenstoff | 108 | 68,97 |
| 11 „ Wasserstoff | 11 | 4,21 |
| 5 „ Stickstoff | 70 | 26,82 |
| 1 „ Anilin-Mellon | | |
| + 1 Aeq. Anilin | 261 | 100,00. |

Möglich, daß der Kohlenstoffverlust von unvollkommener Verbrennung herrührt, da diese Rückstände nur sehr schwierig verbrennen. Mag dem indessen seyn wie ihm wolle, ich lege keinen sehr großen Werth auf die Analyse dieser amorphen, bei sehr hoher Temperatur zurückbleibenden Körper und möchte die vorstehenden Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Melanilin und Melanoximid mehr als eine Probabilitätstheorie, als eine strenge Interpretirung unzweideutiger That- sachen angesehen wissen.

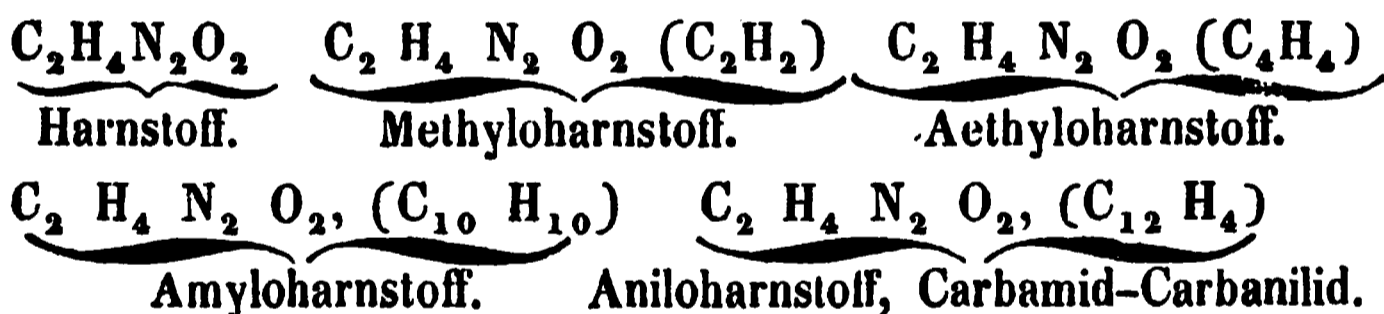
Hiermit ist die Mittheilung der im Laufe dieser Untersuchung in Betreff der Anilocyansäure gemachten Erfahrungen geschlossen und es bleibt jetzt nur noch übrig, einige Beziehungen, in welchen diese Verbindung mit andern Körpergruppen steht, kurz anzudeuten. Im Anfang dieses Jahres hat

Herr Wurtz einige sehr wichtige Versuche über die Metamorphosen der Cyansäureäther veröffentlicht.

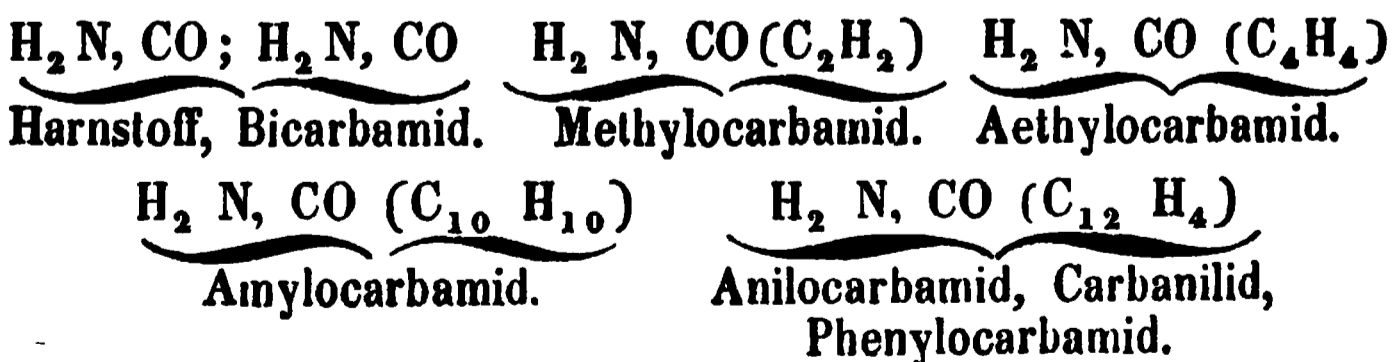
In diesen Aethern, gerade wie in der Anilocyansäure, lassen sich die ursprünglichen Gewohnheiten des Cyansäurehydrats in seinem Verhalten zu anderen Substanzen, fast nach allen Richtungen hin verfolgen. Wir haben auf diese Weise eine Reihe von Verbindungen erhalten, als deren Typus sich das Cyansäurehydrat betrachten läßt.



Alle diese Substanzen sind fähig, direct ein Aeq. Ammoniak zu fixiren und auf diese Weise die Bildung dem Harnstoff entsprechender Verbindungen zu veranlassen.



Bei der Berührung mit Wasser absorbiren 2 Aeq. dieser Cyansäuren 2 Aeq. Wasser, indem sich 2 Aeq. Kohlensäure entbinden, es entstehen Verbindungen, welche dem Carbamid entsprechen, in welchem Falle der Harnstoff als Bicarbamid figurirt.

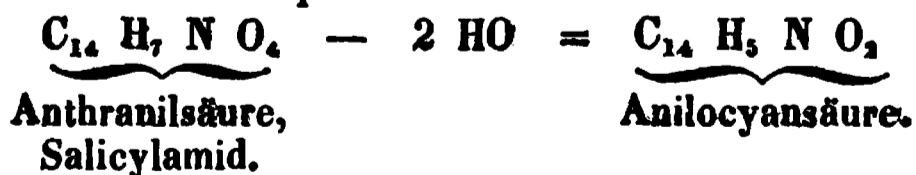


Endlich unter dem Einflusse der Alkalien absorbiren die verschiedenen Cyansäuren 2 Aeq. Wasser, indem sich eine

Da die Darstellung der Anilocyansäure, wie bemerkt, mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, so veranlafste mich natürlich der neue Gesichtspunkt, unter welchem sich diese Verbindung darstellt, wenn man sie als cyansaures Phenyl oxyd betrachtet, zu versuchen, ob sie sich nicht, ähnlich wie die Cyansäureäther, würde gewinnen lassen. Die letzteren und die entsprechende Anilinverbindung, obwohl, wie wir gesehen haben, in ihrem Verhalten vollkommen analog, weichen nichts desto weniger in ihrer Darstellungsweise sehr von einander ab; denn während man die Cyansäureäther, wie so viele andere zusammengesetzten Aether, durch Destillation von äthylschwefelsauren mit cyansauren Salzen leicht erhält, während diese Aether in der That den Ausgangspunkt für die Alkoholbasen abgeben, läfst sich die Anilocyansäure nur auf Umwegen und mit Schwierigkeiten aus der Phenylbase selber construiren.

Das cyansaure Phenyl oxyd scheint indessen unter den Bedingungen, welche die Entstehung der gewöhnlichen Cyansäureäther veranlassen, nicht zu entstehen; wenigstens habe ich vergeblich eine Mischung von phenylschwefelsaurem Baryt mit cyansaurem Kali der Destillation unterworfen. Die kleinste Menge Anilocyansäure würde in diesem Falle durch die Nase entdeckt worden seyn, allein sie wird unter diesen Umständen nicht gebildet *). Gelegentlich dieses Versuchs habe ich auch

*) Es mögen hier noch einige andere erfolglose Versuche, die Anilocyansäure auf andern Wegen zu gewinnen, erwähnt werden. Diese Verbindung enthält die Elemente der Anthranilsäure oder des Salicylamids — 2 Aeq. Wasser.



Ich habe sowohl Anthranilsäure als auch Salicylamid mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen; es bildet sich hierbei keine Anilocyansäure. Die Reaction geht offenbar zu weit. Wenn man Anthranilsäure anwendet, so wird beinahe die ganze Masse verkohlt.

phenylschwefelsauren Baryt mit Cyankalium destillirt, in der Hoffnung, Phenylcyanid oder Benzonitril zu erhalten, eine Darstellungsweise, welche einiges Interesse zu bieten schien, insofern sie uns würde gestattet haben, von dem Phenylhydrat aufwärts die Benzoësäure zu erreichen, gerade, wie wir bereits aus den gewöhnlichen Alkoholreihen durch das Cyanid oder Nitril zu der Säure gelangen können, welche dem auf der Leiter nächst höher stehenden Alkohol angehört. Die Destillation von phenylschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium liefert indessen kein Benzonitril.

Dafs unter den Bedingungen, welche die Bildung der Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen so leicht hervorrufen, die Darstellung des cyansauren Phenyloxyds und des Phenylcyanids nicht gelungen ist, zeigte schon hinreichend, dafs die Eigenschaften des Phenylalkohols in vieler Hinsicht von denen der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ ($n = 2, 4, 6$ etc.) abweichen; es würde in der That nicht schwer fallen, eine Menge anderer Verschiedenheiten hervorzuheben. Allein wir dürfen nicht vergessen, dafs der Phenylalkohol den eben erwähnten Alkoholen nur analog, nicht homolog ist, da die Anzahl seiner Kohlenstoffäquivalente die der Wasserstoffatome beträchtlich übersteigt, während die Glieder der obigen Reihe, wie die Formel zeigt, stets einen Wasserstoffüberschuß enthalten.

Trotz dieser Abweichungen ist es rathsam, die alkoholischen Neigungen der Phenylfamilie nicht aus dem Auge zu verlieren und wäre es nur, um in ihren verschiedenen Abstammungen neue Quellen der Alkoholbildung zu erwerben. Einer der glättesten Processe, in denen bis jetzt die Erzeugung des Phenylhydrats nachgewiesen worden, ist die Metamorphose der Salicylsäure, bei raschem Erhitzen oder bei der Destillation mit Agentien, welche Kohlensäure fixiren. Nun wissen wir aber aus den Versuchen des Hrn. Strecker, deren Fortsetzung mit Ungeduld erwartet wird, dafs die Entamidirung des Glycocins

(Glycocolls, Glycin nach Berz.), des Sarcosins und Leucins die Bildung einer Reihe von Säuren vermittelt, welche 6 Aeq. Sauerstoff enthalten und zu den gewöhnlichen Alkoholen in demselben Verhältniss stehen, wie die Salicylsäure zu dem Phenylalkohol. Es verdient untersucht zu werden, ob diese Säuren nicht auch unter dem Einflusse der Wärme ein ähnliches Verhalten zeigen und ob sich nicht auf diesem Wege ein Uebergang von dem Glycocin in die Methylreihe, von dem Sarcosin in die Aethylreihe und endlich von dem Leucin in die Gruppe der Amylverbindungen auffinden läßt.

Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen *);

von Dr. A. W. Hofmann.

(Gelesen vor der Chemical Society of London, 5. Nov. 1849).

VII.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf verschiedene Anilinsalze und Anilide.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß sowohl die neutralen als auch die sauren Salze des Ammoniumoxydes unter dem Einflusse der Wärme entweder 2 oder 4 Aeq. Wasser verlieren, indem sich 4 Klassen von Verbindungen bilden. Das neutrale oxalsaure Ammoniumoxyd verwandelt sich

*) Die früheren Abhandlungen, welche zu dieser Reihe gehören, erschienen Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 u. 129; LXXIII, 180.

durch den Verlust von 2 Aeq. Wasser in Oxamid, während sich durch Austreten von 4 Aeq. Wasser, Cyan oder Oxalonitril erzeugt. Saures oxalsaures Ammoniumoxyd geht durch die Elimination von 2 Aeq. Wasser in Oxaminsäure über; eine Verbindung, welche die Elemente von saurem oxalsaurem Ammoniak — 4 Aeq. Wasser enthält, ist bis jetzt nicht beobachtet worden; letztere Gattung ist aber unter den Ammoniakabkömmlingen verschiedener anderer Säuren, z. B. der Camphorsäure und Phtalsäure, vertreten; die mit den Namen Camphorimid und Phtalimid bezeichneten Körper lassen sich nämlich als saures camphorsaures, oder saures, phtalsaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. Wasser betrachten. Es mögen demnach als aus Ammoniaksalzen durch Wasserverlust herstammend 4 Klassen von Verbindungen unterschieden werden:

- 1) Amide,
- 2) Nitrile,
- 3) Amidsäuren,
- 4) Imide.

Der Versuch hat ferner gezeigt, daß in den Salzen der organischen Basen, welche dem Ammoniak in so vieler Beziehung gleichen, die Analogie sich auch auf die Fähigkeit erstreckt, unter dem Einfluß der Wärme eine gewisse Anzahl von Wasseräquivalenten zu entlassen. Die Untersuchungen, welche diese Kenntniss vermittelt haben, sind vorzugsweise mit dem Anilin ausgeführt worden und der Umfang, innerhalb dessen die von dem Ammoniak abgeleiteten Verbindungen bereits in der Anilinreihe vertreten sind, kann wohl kaum deutlicher veranschaulicht werden, als durch die anliegende Tabelle, in welcher die Glieder beider Reihen neben einander gestellt sind. (Siehe die beigeheftete Tafel.)

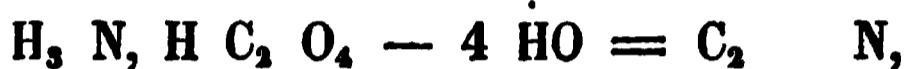
Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, daß sowohl die Amide als auch die Amidsäuren in der Anilinreihe zahlreiche Repräsentanten haben. Weniger häufig erscheinen die den Imiden

entsprechenden Glieder, aber auch ihre Anzahl ist im Steigen begriffen, indem meine letzte Abhandlung in der Anilocyansäure und dem Melanoximid, sowohl der Anilin- als auch der Melanidingruppe neuen Zuwachs zugeführt hat; nur eine Spalte der Tabelle ist noch vollkommen leer, nämlich die für die Anilonitrile bestimmte; wir kennen bis jetzt keine Verbindung, welche aus einem neutralen Anilinsalz durch Ausscheidung von 4 Aeq. Wasser entsteht.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, diese Lücke auszufüllen. Ich begann damit, das Verhalten des oxalsauren Anilins in diesem Sinne zu studiren. Dieses Salz verliert, wie bekannt, bei der trocknen Destillation 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Oxanilid. Eine Ausscheidung von 2 weiteren Wasseräquivalenten würde die Bildung einer dem Cyan oder Oxalonitril entsprechenden Verbindung veranlassen haben. Dieses Glied, das Anilocyan oder Aniloxalonitril, $C_{14} H_4 N_2 = Cy C_{12} H_4$ habe ich nun mittelst der verschiedenen Methoden zu erhalten gesucht, welche mit Erfolg zur Umwandlung des oxalsauren Ammoniaks in Cyan in Anwendung gebracht worden sind. Zu diesem Zweck wurde sowohl oxalsaures Anilin als auch Oxanilid wiederholt der Destillation unterworfen, allein und unter Zusatz von wasserfreiem Baryt, von Chlorzink, oder von wasserfreier Phosphorsäure. Das Resultat dieser Versuche war nichts weniger als der Erwartung entsprechend. Das Oxanilid, wenn es rasch für sich destillirt wird, verflüchtigt sich beinahe ohne Zersetzung; es wird hierbei nur eine kleine Menge eines stark riechenden Oeles erzeugt, dessen Bildung sich auch bei der Darstellung des Oxanilids durch Destillation des oxalsauren Anilins zu erkennen giebt. Bei der Behandlung mit wasserfreiem Baryt entwickelt sich aus dem Oxanilid fast nur Anilin, während durch Chlorzink und wasserfreie Phosphorsäure, unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, beinahe vollständige Verkohlung eintritt. In

diesen letzteren Reactionen jedoch und besonders in der Destillation des Oxanilids mit Phosphorsäure, bildet sich die ölarartige Substanz, deren ich bereits gedacht habe, in etwas größerer Menge, zugleich erscheint ein krystallinischer Anflug im Hals der Retorte.

Zu der Zeit, als ich diese Versuche zuerst anstellte, hielt ich den stark riechenden Körper für das Cyan der Anilinreihe, aus dem oxalsauren Anilin auf dieselbe Weise entstanden, wie sich das Cyan aus dem oxalsauren Ammoniak erzeugt.



Aber nicht im Stande, selbst mit Aufopferung mehrerer Unzen Oxanilids, eine hinreichende Menge dieser Verbindung zu erhalten, um ihre Natur entweder durch die Analyse oder durch das Studium ihrer Metamorphosen festzustellen, war ich zu jener Zeit genöthigt, von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche abzustehen.

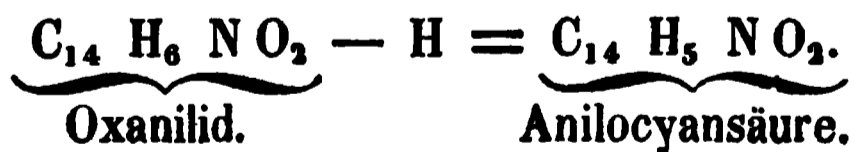
Erst nach genauerer Erforschung der Zersetzungsproducte des Dicyanomelanilins wurde ich mit der wirklichen Zusammensetzung des fraglichen Körpers bekannt. Denn nachdem ich in der trockenen Destillation des Melanoximids die Anilocyansäure erhalten hatte, war es nicht schwer, denselben Körper in dem öligen Producte der Einwirkung der Phosphorsäure auf das Oxanilid zu erkennen. Der Geruch konnte in dieser Beziehung keinen Zweifel lassen; allein, obwohl die Ausbeute der Verbindung bei der Destillation des Oxanilids nur gering gewesen war, so reichte sie nichtsdestoweniger hin, um die hauptsächlichsten Reactionen der Anilocyansäure, welche ich in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben habe, zu wiederholen; so daß ich nicht das geringste Bedenken trage, beide Producte für denselben Körper zu erklären, obgleich ich nicht im Stande bin, meine Behauptung mit Zahlen zu belegen.

Die kleine Menge, in welcher sich die Anilocyansäure aus

dem Oxanilid bildet und die mit dem Aufwand an letzterem in gar keinem Verhältniß steht, zeigt auf den ersten Blick, daß diese Bildung keineswegs in Folge einer regelmässigen Umsetzung erfolgt, sondern vielmehr das Resultat einer sehr complicirten Reaction ist, in welcher die grössere Menge des Oxanilids vollkommen zerstört wird, ein Umstand, welcher auch hinreichend durch die grosse Menge ausgeschiedener Kohle angedeutet wird. — Die Krystalle, welche sich im Hals der Retorte ansetzen, sind nichts anderes als Carbanilid, welchem eine kleine Menge der Zersetzung entgangenen Oxanilids beigemischt ist. Das Carbanilid bildet sich entweder durch das Zusammentreffen von Anilocyansäure mit gleichzeitig ausgeschiedenem Anilin, oder auch durch die Gegenwart einer kleinen Menge Wasserdampfes in der Retorte.

Die Bildung der Anilocyansäure und des Carbanilids aus dem Oxanilid wird überdies durch die Analogie der Producte unterstützt, welche sich bei der trocknen Destillation des Oxamids erzeugen. Unter diesen findet sich nämlich neben Kohlenoxyd, Cyan und Cyanwasserstoffsäure, stets eine gewisse Menge Cyansäure und Ammoniak, welche sich in dem Hals der Retorte als Harnstoff (Bicarbamid) wieder finden.

Es ist nicht schwer, sich von der Bildung der Anilocyansäure aus dem Oxanilid Rechenschaft zu geben, da sich beide Verbindungen nur durch 1 Aeq. Wasserstoff unterscheiden, welche die letztere mehr enthält.



Die Entfernung dieses Wasserstoffes mag wohl in verschiedener Weise erfolgen; er kann z. B. in der Regenerirung eines Aeq. Anilin verwendet werden.



Es müssen indessen noch andere Umbildungen stattfinden; denn wenn die Anilocyansäure und das Anilin zu gleichen Aequivalenten aufräten, so würden sich beide zu Carbanilid vereinigen und es würde sich keine Anilocyansäure wahrnehmen lassen *).

Als wichtigste Thatsache ergibt sich aus diesen Versuchen, daß sich unter den Bedingungen, welche den Austritt von 4 Aeq. Wasser aus einem Ammoniaksalz veranlassen, keine entsprechende Anilinverbindung erhalten läßt.

Ich habe eine Reihe durchaus analoger Versuche mit dem benzoësauren Anilin und dem Benzanilid angestellt. Unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure oder des Chlorzinks, welche das benzoësaure Ammoniak und das Benzamid so leicht in Benzonitril überführen, werden die analogen Anilinverbindungen vollkommen verkohlt. In keiner Weise gelang es, die das Benzonitril repräsentirende Verbindung der Anilinreihe darzustellen.

Woher kommt es nun, kann man fragen, daß das Anilin, welches alle Neigungen des Ammoniaks so getreulich nachahmt, in diesem einen Falle die gewohnte Bahn verläßt? Die Beantwortung dieser Frage erheischt eine sorgfältige Erwägung der Constitution des Anilins und der analogen Basen.

In einer früheren Abhandlung **) habe ich eine Zusammenstellung der verschiedenen Thatsachen gegeben, welche die Ansicht Berzelius' unterstützen, nach welcher die organischen Basen als gepaarte Ammoniakverbindungen zu betrachten sind,

*) In der Abhandlung über das Cyananilin (diese Annalen LXVI, 129) habe ich erwähnt, daß der auffallende Geruch (der Anilocyansäure) in hohem Grade wahrgenommen wird, wenn man diese Base mit Säuren behandelt. Diefes ist jetzt verständlich, wenn man sich erinnert, daß dieselbe Reaction die Bildung von Oxanilid veranlaßt.

**) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 129.

in denen das Ammoniak präexistirt. Dieser Ansicht zufolge, welche damals in völligem Einklang mit allen beobachteten That-
sachen stand, wird die Constitution des Anilins durch die Formel :



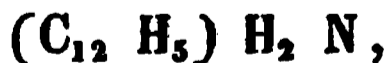
und die eines Anilinsalzes, z. B. des oxalsauren Salzes, durch die Formel :



dargestellt.

Diese Formel giebt keine befriedigende Antwort auf obige Frage. Man sieht nicht ein, weshalb durch die Behandlung des Oxalates mit wasserfreier Phosphorsäure nicht ebensoviel Wasser eliminirt werden sollte, als unter denselben Bedingungen aus dem oxalsauren Ammoniak austritt, welches letztere Salz nach der Berzelius'schen Ansicht, als in dem Anilinsalz präexistirend angenommen werden mufs. Man sollte erwarten, dafs das oxalsaure Ammoniak im freien und im gepaarten Zustande dieselben Veränderungen erleide und dafs der unzertrennliche Paarling dem ganz entwässerten Salze, d. h. dem Cyan oder Oxalonitril, mit derselben Treue anhängen werde, mit welcher er sich im Gefolge der anderen aus dem Ammoniak abstammenden Körpergruppen einfindet.

Wir besitzen indessen noch eine andere Theorie der organischen Basen. Nach Liebig's Ansicht müssen diese Verbindungen als Amide betrachtet werden. Wenn man das Anilin als eine Amidverbindung ansieht, so erscheint die Frage, die sich uns oben aufdrängte, plötzlich in einem ganz anderen Lichte. Stellt man nämlich die Constitution des Anilins durch die Formel :



und die des Oxalats und Binoxalats durch die Formeln :



dar, so versteht man ohne Schwierigkeit, wie das letztere Salz entweder 2 oder 4 Aeq. Wasser verlieren kann (Bildung der

Anilidsäuren und der Anilimide), man begreift ferner, daß das neutrale Salz gleichfalls 2 Aeq. Wasser abgeben kann (Bildung des Oxanilids), allein es ergibt sich mit derselben Sicherheit, daß die Elimination von 4 Aeq. Wasser aus letzterem Salz unmöglich ist, ohne daß gleichzeitig der Wasserstoff des Radicals $C_{12}H_5$ (Phenyl), welches mit dem Amid verbunden ist, angegriffen wird. In der Formel des neutralen, oxalsauren Anilins finden wir nur 3 Aeq. Wasserstoff außerhalb der Parenthese.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Betrachtungen, wie die vorstehenden, in der Entwicklung bestimmter Ansichten über die Constitution der organischen Basen, Beachtung verdienen. Die Nichtbildung des Anilocyans, überhaupt der Anilonitrile *) macht die Präexistenz des Ammoniaks im Anilin in hohem Grade zweifelhaft. Es scheint, daß wir der Wahrheit näher sind, wenn wir das Anilin als ein Substitutionsproduct betrachten, als ein Ammoniak, in welchem das dritte Wasserstoffäquivalent durch ein zusammengesetztes Radical, durch Phenyl ($C_{12}H_5$) vertreten ist, und es mag schon hier erwähnt werden, daß eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Anilins und Ammoniaks zu den Bromüren der Alkoholradicale weitere Belege für diese Ansicht geliefert hat. Aus diesen Versuchen ergibt sich nämlich, daß die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs im Ammoniak sich keineswegs auf 1 Aeq. beschränkt, daß vielmehr ein zweites und endlich auch das dritte Wasserstoffäquivalent ebenfalls mit Leichtigkeit eliminirt werden können, während sich eine Reihe von Alkaloïden bildet, welche eine Betrachtung im Sinne der Berzelius'schen Auffassung gänzlich auszuschließen scheinen.

*) Seit die obigen Versuche der *Chemical Society* mitgetheilt wurden, schrieb mir Hr. Cahours, daß ihm auch das Cumanilid bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure kein Anilonitril geliefert hat.

Untersuchung über die organischen Radicale;

von Dr. *E. Frankland*.

(Gelesen vor der Chemical Society of London den 18. Februar 1850.)

Zweite Abhandlung.

Amyl.

Bei der Untersuchung der Zersetzung von Jodäthyl durch Zink *) erhielt ich neben Aethyl und Zinkäthyl, als secundäre Zersetzungsproducte zwei Körper, welche die empirischen Formeln : $C_2 H_2$ und $C_2 H_4$ besitzen; der erste derselben kommt, insoweit seine Reactionen untersucht wurden, mit ölbildendem Gas überein, der zweite besitzt die Zusammensetzung und das specifische Gewicht des Methyls. Da indessen beide Körper permanente Gase sind, so war es schwer, ihre Identität mit ölbildendem Gas und dem, durch Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium **), sowie durch die Elektrolyse der Essigsäure ***) dargestellten Methyl nachzuweisen. In Betracht des weit höheren Atomgewichts und der gröfseren Dampfdichte der Amylverbindungen, schien es sehr wahrscheinlich, dafs, im Falle die Jodverbindung dieses Radicals durch Zink zersetzt werde, die den beiden obenerwähnten Körpern entsprechenden secundären Zersetzungsproducte bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten darstellen würden, deren Reactionen und physikalischen Eigenschaften über ihre rationelle Constitution Aufschluss geben möchten, und somit auch über die der beiden erwähnten Gase. Diese Betrachtungen haben mich bewogen, zunächst vor allen

*) Diese Annalen Bd. 71, S. 174.

**) Ebendasselbst Bd. 65, S. 269.

***) Ebendas. Bd. 69, S. 279.

anderen Gliedern derselben Reihe, die Isolirung des bis jetzt hypothetischen Radicals Amyl zu versuchen.

Zur Darstellung des Jodamyls, welches zu den in dem Folgenden beschriebenen Versuchen diente, habe ich das von Cahours *) angegebene Verfahren etwas abgeändert.

Vier Theile Jod wurden nach und nach in sieben Theilen reinem Fuselöl gelöst, und zwischen jedem neuen Zusatz von Jod führte ich ein Stück Phosphor so lange in die Flüssigkeit ein, bis diese fast ganz farblos geworden war. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit besaß eine öartige Consistenz und stiefs an der Luft reichliche Dämpfe von Jodwasserstoffsäure aus; bei der Destillation derselben in einem Oelbad ging in die Vorlage eine farblose, viel Jodwasserstoffsäure und unverändertes Fuselöl enthaltende Flüssigkeit über, während in der Retorte eine nicht flüchtige, dicke, öartige Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich war und stark sauer reagierte, zurückblieb **). Das Destillat wurde zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure mit einer geringen Menge von Wasser gewaschen und nach 24stündigem Stehen über Chlorcalcium rectificirt; es fing bei 120° an zu sieden (dem Siedepunkt des Jodamyls nach Cahours), aber das Thermometer stieg allmählig auf 146°, bei welcher Temperatur das letzte Drittel der Flüssigkeit überging, welches für sich aufgefangen wurde. Im Falle durch Waschen mit Wasser nicht sämtliche Jodwasserstoffsäure entfernt war, wurde die Flüssigkeit bei dieser Rectification gewöhnlich durch freies Jod violett gefärbt; aber diese Färbung liess sich durch eine folgende Rectification über Quecksilber leicht entfernen und das Jodamyl war hierauf ganz rein. Die ersten zwei Drittel des

*) Ann. de Chim. et de Phys. 2me sér. T. LXX, p. 95.

**) Diese Flüssigkeit, welche in grosser Menge erhalten wird und wahrscheinlich eine Verbindung von Phosphor mit Amyloxyd enthält, verdient eine genauere Untersuchung.

Destillates, welche zwischen 120° und 146° übergehen, enthalten auch viel Jodamyl, und sie lassen sich bei einer folgenden Bereitung mit Vorthail benutzen, indem man sie mit Jod und Phosphor in obigen Verhältnissen versetzt.

Jodäthyl stellt eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar; es besitzt einen schwachen, ätherischen Geruch und einen scharfen, beissenden Geschmack; es siedet bei 75 CM. Barometerstand bei 146° und nicht bei 120° , wie Cahours angiebt. Sein spec. Gewicht ist 1,51113 bei $11^{\circ},5$.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd gaben 0,3600 Grm. Substanz 0,4003 Grm. Kohlensäure und 0,1797 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben auf 100 Theile berechnet :

| | berechnet | gefunden |
|----------|---------------|----------|
| C_{10} | 30,36 | 30,32 |
| H_{11} | 5,55 | 5,55 |
| J | 64,09 | — |
| | <hr/> 100,00. | |

Einige vorläufige Versuche zeigten mir, daß Jodamyl von Zink weit schwieriger angegriffen wird, als die entsprechende Aethylverbindung, was vorzüglich von der geringen Löslichkeit des Jodzinks in der umgebenden Flüssigkeit herzurühren scheint, sowie auch die verhältnißmäfsig niedrige Temperatur, in welcher Jodamyl, sowohl beim Erhitzen für sich, als auch mit Zink, in freie Jodwasserstoffsäure und andere gasförmige Producte, die ich noch nicht genauer untersuchen konnte, zerfällt, von Einfluß seyn mag. In Folge dieser Schwierigkeiten ist ein sehr sorgfältiges Einhalten der Temperatur erforderlich, um eine einigermaßen vollständige Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein zu erhalten. Dieses führte mich zur Anwendung von Zinkamalga, was seinen Zweck ausgezeichnet erfüllte, indem beim Erhitzen mit Jodamyl die teigartige Metallmasse vollkommen flüssig wurde, und in Folge der Bewegung der Flüssigkeit beim Sieden fortwährend eine frische und

glänzende Oberfläche darbot. Das Amalgam wirkt auf die Jodverbindung schon bei dem Siedepunkt der letzteren ein; setzt man aber beide in einer zugeschmolzenen Röhre einer um 10° höheren Temperatur aus, so geht die Zersetzung mit ziemlicher Schnelligkeit vor sich; es wird hierbei kein Gas entbunden; aber das, bei der Destillation der gewonnenen Flüssigkeit eintretende Steigen des Siedepunkts von 30° bis zu 160° , zeigt an, daß die Flüssigkeit ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern ist.

Um das Jodamyl der Einwirkung von Zinkamalgam über dem Siedepunkt desselben unterwerfen zu können, wandte ich starke Glasröhren von etwa $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser und 14 Zoll Länge an, deren eines Ende zugeschmolzen und deren anderes Ende in eine etwa 3 Zoll lange und $\frac{3}{4}$ Zoll weite Verlängerung ausgezogen wurde. Jede solche Röhre wurde mit einer etwa 1,5 Zoll hohen Schicht von teigartigem Zinkamalgam gefüllt, worüber noch eine zwei Zoll hohe Lage von granulirtem Zink gebracht wurde, welches später, in dem Maasse als der Zinkgehalt des Amalgams durch die Einwirkung der Flüssigkeit abnahm, allmählig in dem Quecksilber sich löste. Hierauf wurden $\frac{3}{4}$ bis 1 Unze Jodamyl eingebracht und die Röhre in eine feine Spitze ausgezogen, welche, nachdem die Flüssigkeit einen Augenblick zur Austreibung der Luft zum Sieden erhitzt war, mit dem Löthrohr zugeschmolzen wurde. Die Röhre wurde etwa 3 Zoll tief in ein Oelbad eingetaucht und in einer zwischen 160° und 180° schwankenden Temperatur einige Stunden erhalten, worauf nach dem Erkalten von dem ausgezogenen Ende soviel abgeschnitten wurde, als zum Hineinbringen von 1 bis 2 Grammen Kalium erforderlich war. Nach abermaligem Zuschmelzen wurde die Röhre derselben Temperatur, wie früher, noch etwa eine Stunde ausgesetzt. Nach vollkommener Abkühlung wurde der obere Theil wieder abgeschnitten und an die Oeffnung mittelst eines Korkes eine gebogene Röhre an-

gepaßt. Diese Röhre führte in eine Vorlage, welche durch eine Kältemischung von Schnee und verdünnter Schwefelsäure abgekühlt wurde. Die Zersetzungsröhre wurde hierauf fast ganz in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperatur 80° nicht überstieg. Etwa zwei Drittel des flüssigen Inhalts der Röhre destillirte über; die Vorlage wurde nun gewechselt und nach Entfernung des Wasserbads die Zersetzungsröhre vorsichtig mittelst einer Spirituslampe erhitzt, bis die rückständige Flüssigkeit überdestillirt war.

Da das Valyl nach Kolbe *) bei 108° siedet und eine Hinzufügung der Elemente von $C_2 H_2$ zu demselben Dampf-
volum nothwendig eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunkts herbeiführen mußte, so schien es sehr wahrscheinlich, daß das Amyl, wenn es als solches abgeschieden würde, in der weniger flüchtigen Flüssigkeit enthalten seyn müsse, eine Annahme, welche durch die analoge Zersetzung des Jodäthyls noch unterstützt wurde: ich untersuchte daher vor Allem das zuletzt erhaltene Product. Diese Flüssigkeit war farblos und besaß einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch. Sie wurde von Kalium nicht im Geringsten angegriffen, selbst nicht bei ihrem Siedepunkt, sondern das flüssige Metall befand sich am Grunde der Flüssigkeit, wie eine Quecksilberkugel und zeigte eine ausgezeichnet glänzende Oberfläche. Bei abermaliger Destillation stieg der Siedepunkt derselben rasch auf 155° und blieb bei dieser Temperatur ziemlich constant, bis das Ganze übergegangen war. Die bei 155° übergegangene Flüssigkeit wurde für sich aufgefangen und der Analyse unterworfen.

I. 0,1757 Grm. Substanz mit Kupferoxyd **) verbrannt gaben 0,5426 Grm. Kohlensäure und 0,2433 Grm. Wasser.

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 263.

**) Vor Beendigung einer jeden Verbrennung wurde ein aus überchlorsaurem Kali, das sich am Ende der Röhre befand, entwickelter

II. 0,2000 Grm. Substanz von einer anderen Bereitung gaben 0,6207 Grm. Kohlensäure und 0,2732 Grm. Wasser.

III. 0,1101 Grm. Substanz gaben 0,1523 Grm. Wasser.

Diese Zahlen kommen nahe mit denen überein, welche sich aus der Formel des bisher nicht isolirten Radicals Amyl berechnen : $C_{10} H_{11}$:

| | berechnet | | gefunden | | | |
|----------|-----------|-------|----------|----------|-------------|-------|
| C_{10} | 60 | 84,5 | I. 84,2 | II. 84,6 | Mittel 84,4 | |
| H_{11} | 11 | 15,5 | 15,4 | 15,2 | III. 15,4 | 15,3 |
| | 71 | 100,0 | 99,6 | 99,8 | | 99,7. |

Eine Bestimmung der Dampfdichte dieser Flüssigkeit lieferte diese Formel bestätigende Resultate :

Gewicht der angewandten Flüssigkeit 0,1670 Grm.

Beobachtetes Dampfvolum 46,5 CC.

Temperatur 190,5°

Barometerstand 738,1 MM.

Stand des Quecksilbers im Inneren 10,0.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte gleich 4,8989.

Amyl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, von schwachem ätherischem Geruch und brennendem Geschmack; setzt man dasselbe einer Kälte von $-30^{\circ} C.$ aus, so wird es dick, ölarartig und nicht fest; das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist 0,7704 bei 11° . Nach obiger Bestimmung der Dampfdichte enthält dieses Radical 5 Vol. Kohlendampf und 11 Vol. Wasserstoff condensirt auf 1 Vol. und ist daher in dieser Hinsicht dem Methyl, Aethyl und Valyl vollkommen analog :

| | |
|--------------------|--------|
| 5 Vol. Kohlendampf | 4,1461 |
| 11 „ Wasserstoff | 0,7601 |
| 1 Vol. Amyldampf | 4,9062 |

Der Versuch ergab 4,8989.

Strom von Sauerstoffgas über das reducirte Kupferoxyd geleitet, bis dieses wieder vollständig oxydirt war.

Amyl siedet unter einem Druck von 728 MM. bei 155° C.; es läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht anzünden; wird es aber erhitzt, so verbrennt sein Dampf mit weißer, rauchender Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, läßt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß vermischen. Rauchende Schwefelsäure greift es nicht an und von rauchender Salpetersäure wird es bei der Siedehitze nur sehr langsam oxydirt; ebenso verhält es sich gegen ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure; während dieser Oxydation nimmt die Flüssigkeit den Geruch nach Baldriansäure an.

Die Einwirkung von Chlor und Brom, so wie die oxydrender Mittel auf Amyl und die zwei unten zu erwähnenden Körper, soll in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Es war nun die sehr flüchtige Flüssigkeit zu untersuchen, welche aus der Zersetzungsröhre bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur überdestillirt war. Dieselbe besitzt einen starken, durchdringenden, ziemlich unangenehmen Geruch, welcher mit dem Geruch des bei der Electrolyse der Baldriansäure auftretenden Körpers C_8H_8 viele Aehnlichkeit zeigt; der Geschmack dieser Flüssigkeit ist anfangs ziemlich süß, wird aber später unangenehm und theerartig. Sie war so flüchtig, daß, wenn man sie in einem dünnen Glasgefäß in der Hand hielt, sogleich ein Sieden eintrat.

Um die relativen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff in derselben zu erfahren und somit einen Anhaltspunkt über ihre Zusammensetzung zu erhalten, wurde ein Theil derselben mit Kupferoxyd verbrannt.

0,1577 Grm. gaben 0,4870 Grm. Kohlensäure und 0,2260 Grm. Wasser.

Es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung :

| | |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 84,2 |
| Wasserstoff | 15,9 |
| | <hr/> |
| | 100,1. |

Da bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Zink ein Theil des abgeschiedenen Radicals in gleiche Volume von $C_2 H_2$ und $C_2 H_4$ *) zerfällt, so war es nicht unwahrscheinlich, daß eine ähnliche Zersetzung des Amyls hier stattgefunden habe, und daß die flüchtige Flüssigkeit diese Producte enthielte, in welchem Falle in der That eine der obigen ähnliche Zusammensetzung für diese sich ergeben würde. Um nun zu untersuchen, ob dieß wirklich der Fall sey, benutzte ich die Eigenschaft der wasserfreien Schwefelsäure, sich mit Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_n H_n$ zu verbinden und, solche von der Formel $C_n H_n + 1$ unverändert zu lassen; und da die Flüssigkeit sich leicht in Dampfform verwandelte, unterwarf ich sie dem folgenden Versuch, aus welchem sich zugleich ihre Dampfdichte ableiten liefs.

Ein kleines und sehr dünnes Glaskügelchen wurde so vollständig wie möglich mit einer gewogenen Menge der Flüssigkeit angefüllt, und zugeschmolzen in ein kurzes, mit Quecksilber gefülltes Eudiometer gebracht, welches in einer eisernen Wanne in Quecksilber tauchte und auf geeignete Weise erwärmt werden konnte. Ein langer, an beiden Enden offener Glascylinder, welcher 2 Zoll tief in das Quecksilber eintauchte, umgab das Eudiometer; der Cylinder wurde soweit mit Wasser gefüllt, daß das darin befindliche Eudiometer vollständig sich unter der Oberfläche des Wassers befand. Beim Erhitzen des Quecksilbers in der Wanne wurde das Glaskügelchen in dem Eudiometer bald zersprengt und die eingeschlossene Flüssigkeit verwandelte sich in Dampf. Nachdem das Wasser in dem Glascylinder eine Zeit lang im Kochen erhalten war, wurde das Volum des Dampfes genau gemessen, und ebenso der Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule in dem Eudiometer über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne beobachtet.

*) Diese Annal. Bd. LXXI, S. 193.

Das Wasser und der Cylinder wurden hierauf entfernt und der ganze Apparat abkühlen gelassen, bis der Dampf sich wieder in tropfbare Flüssigkeit verwandelt hatte; es fand dieß bei einer nur wenige Grade die der umgebenden Luft übersteigenden Temperatur statt. Eine mit einer Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Nordhäuser Schwefelsäure getränkte Coakskugel wurde hierauf in das Eudiometer eingeführt; beim Zusammenkommen mit dem Kohlenwasserstoff entstand rasch eine, etwa der Hälfte des ursprünglichen Dampfvolums gleiche, Gasmenge, welche bei der Temperatur der umgebenden Luft gasförmig blieb, beim Abkühlen der Röhre um wenige Grade jedoch sogleich sich verdichtete, ein Zeichen, daß der von der Schwefelsäure nicht absorbirte Körper einen dem des absorbirten Körpers naheliegenden, aber niedrigeren Siedepunkt besaß. Obgleich die Wirkung der Schwefelsäure fast augenblicklich vollendet zu seyn schien, so wurde doch um der vollständigen Absorption versichert zu seyn, die Coakskugel eine halbe Stunde lang in dem Dampf gelassen und die Temperatur des Quecksilbers vor dem Herausnehmen um 10 bis 12° erhöht, um der vollständigen Verflüchtigung des von der Säure nicht absorbirten Körpers sicher zu seyn; die Kugel rauchte noch beim Zusammenkommen mit feuchter Luft, ein Beweis, daß überschüssige Säure vorhanden war. Es wurde nun eine Kugel von Kalihydrat eingeführt, und so lange in dem Dampf gelassen, bis jede Spur von schwefliger Säure oder dem Dampf von Schwefelsäure entfernt war, worauf sogleich das Volum des rückständigen Dampfes abgelesen wurde, nachdem zuvor Glascylinder und Wasser wieder an ihre Stelle gebracht, und das Ganze auf 42° C. erwärmt worden war. Es schien ungeeignet, eine höhere Temperatur anzuwenden, weil sonst die an der Wand des Eudiometers hängen gebliebenen Spuren der Schwefelsäureverbindung eine Ungenauigkeit der Beobachtung hätten bewirken können. Ich erhielt folgende Resultate :

I.

| | Beobacht. Volum | Temp. C. | Stand d. Queck- silbers in der Röhre | Baro- meter | Corr. Vol. bei 0° C. u. 760 MM. Druck |
|--|--------------------|----------|--|----------------|---|
| Volum des Dampfes (trocken) . | 18,7 CC. | 100° | 109,2 MM. | 756,1 | 11,65 |
| Vol. nach Absorp- tion durch SO ₂ (trocken) . | 8,9 | 42°,0 | 142,2 | 752,2 | 6,20. |

II.

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| Gewicht der angewandten Flüssigkeit | 0,0366 Grm. |
| Beobachtetes Volum des Dampfes | 18,7 CC. |
| Barometerstand | 760,3 MM. |
| Stand des Quecksilbers in der Röhre | 109,2 MM. |
| Temperatur | 100° C. |
| Dampfdichte | 2,4179. |

Nach Versuch I. sind von 11,65 Volumen Dampf 5,45 Vol. durch Schwefelsäure absorbirbar und 6,20 blieben zurück; oder in 100 Theilen :

Die Schwefelsäure absorbirt 46,78 Vol.

| | |
|------------------|----------------|
| Es bleibt zurück | 53,22 „ |
| | <hr/> 100,00 „ |

Diese Resultate sind denen vollkommen analog, welche die bei der Umwandlung von Aethyl in gleiche Volume von $C_4 H_2$ und $C_2 H_2$ entstehenden Gase ergaben; sie zeigen, dass ein Theil des Amyls in ähnlicher Weise in gleiche Volume der bis jetzt unbekannten Kohlenwasserstoffe, von der empirischen Formel $C_5 H_5$ und $C_5 H_6$ verwandelt wurde.

Das specifische Gewicht einer Mischung dieser beiden Körper, in dem durch die Analyse I. gefundenen Verhältniss würde 2,45533 seyn, wie folgende Rechnung zeigt :

$$\begin{array}{rcl}
 C_5 H_5 \left\{ \begin{array}{l} 2\frac{1}{2} \text{ Vol. Kohlendampf} = 2,07305 \\ 5 \text{ „ Wasserstoff} = 0,34550 \end{array} \right. & & \\
 & & \hline
 & & 2,41855 \times 46,78 = 113,140 \\
 C_5 H_6 \left\{ \begin{array}{l} 2\frac{1}{2} \text{ Vol. Kohlendampf} = 2,07305 \\ 6 \text{ „ Wasserstoff} = 0,41460 \end{array} \right. & & \\
 & & \hline
 & & 2,48765 \times 53,22 = 132,393 \\
 & & \hline
 & & 245,533.
 \end{array}$$

Diese Zahl stimmt nahezu mit der durch den directen Versuch II. (2,4179) gefundenen überein.

Es blieb jetzt noch übrig eine dieser Verbindungen in vollkommen reinem Zustande zu isoliren, um das Vorhandenseyn von beiden zu beweisen. In dieser Absicht wurde die Mischung beider Flüssigkeiten auf -10° C. abgekühlt und eine gesättigte Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Nordhäuser Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugebracht; nach mehrstündigem Stehen und wiederholtem Umschütteln schien keine Verminderung des Volums der ätherischen Flüssigkeit eingetreten zu seyn, aber bei der Destillation der Flüssigkeit im Wasserbade bei gelinder Wärme ging etwa nur die Hälfte der klaren, farblosen, über der Schwefelsäure schwimmenden Schichte über. Den erst bei sehr hoher Temperatur flüchtigen Rückstand habe ich nicht weiter untersucht; er bestand wahrscheinlich aus einer der durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf ölbildendes Gas entstehenden, gepaarten Schwefelsäure homologen Verbindung. Das Destillat wurde mit Stücken von Kalihydrat in Berührung gebracht, bis jede Spur von schwefliger Säure entfernt war. Es hatte nun ganz den unangenehmen Geruch verloren, welchen es vor der Behandlung mit Schwefelsäure besaß und zeigte einen dem Chloroform ähnlichen, angenehmen Geruch.

0,1237 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3779 Grm. Kohlensäure und 0,1856 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung stimmt mit der Formel: $C_8 H_6$ überein:

| | berechnet | | gefunden |
|-------|-----------|--------|----------|
| C_8 | 30 | 83,33 | 83,32 |
| H_6 | 6 | 16,67 | 16,67 |
| | 36 | 100,00 | 99,99. |

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgendes Resultat:

| | |
|----------------------------------|-------------|
| Gewicht der Flüssigkeit | 0,0863 Grm. |
| Beobachtetes Dampfvolum | 39,8 CC. |
| Temperatur | 100° C. |
| Barometerstand | 733,8 MM. |
| Unterschied der Quecksilberhöhen | 31,0 MM. |
| Dampfdichte | 2,4657. |

Dieses Resultat zeigt, daß der fragliche Körper $2\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf und 6 Vol. Wasserstoff in 1 Vol. Dampf enthielt, denn in diesem Falle sollte die Dampfdichte 2,4876 seyn, welche Zahl mit dem Ergebniss des Versuchs nahe übereinstimmt.

Die Zusammensetzung des von der Schwefelsäure absorbirten Körpers ist durch die vorhergehenden Versuche gleichfalls bestimmt; dieselben zeigen, daß er eine dem ölbildenden Gas gleiche Zusammensetzung, aber ein $2\frac{1}{2}$ mal größeres Atomgewicht besitzt. Nach der Dampfanalyse enthalten 100 Vol. des Gemenges :

| | |
|---|---------------|
| Durch Schwefelsäure absorbirbaren Dampf | 46,78 |
| Durch Schwefelsäure nicht absorbirbaren Dampf | 53,22 |
| | <hr/> 100,00. |

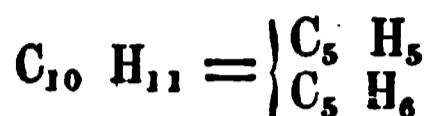
Oder in Gewichten ausgedrückt :

| | |
|---|---------------|
| Durch Schwefelsäure absorbirbaren Dampf | 46,08 |
| Durch Schwefelsäure nicht absorbirbaren Dampf | 53,92 |
| | <hr/> 100,00. |

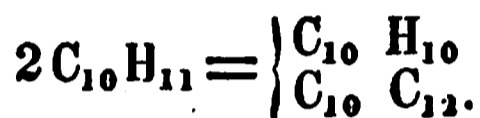
Wenn nun von dem Resultate der Verbrennung der Mischung beider Körper (S. 47) der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von 53,92 pC. des Körpers $C_5 H_6$ abgezogen werden, so geben die übrigbleibenden Zahlen das Verhältniß von Kohlenstoff und Wasserstoff in Aequivalenten = 1 : 1,05 was hinlänglich nahe mit dem Verhältniß $C : H = 1 : 1$ übereinstimmt, wenn wir bedenken, wie schwierig es ist, die Zusammensetzung einer Mischung zweier so flüchtigen Flüssigkeiten, während einer Reihe von Versuchen, bei welchen das

Aufbewahrungsgefäß häufig geöffnet werden muß, von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Es lassen sich zwei Ansichten über die wahre Constitution der beiden letzterwähnten Körper aufstellen: sie können nämlich entweder als Producte der Spaltung von 1 Aeq. Amyl in 1 Aeq. $C_5 H_5$ und 1 Aeq. $C_5 H_6$ betrachtet werden:



oder als Producte der Umsetzung von 2 Aeq. Amyl in 1 Aeq. $C_{10} H_{10}$ und 1 Aeq. $C_{10} H_{12}$:



Bevor man einer dieser Ansichten den Vorzug gab, schien es wichtig zu untersuchen, ob Jodamyl bei Gegenwart von Zink und Wasser eine ähnliche Zersetzung erleide, wie Jodäthyl unter entsprechenden Verhältnissen und wenn dieß der Fall ist, ob der entstandene Kohlenwasserstoff mit dem zuvor beschriebenen $C_5 H_6$ oder $C_{10} H_{12}$ identisch sey. Ich unterwarf daher Jodamyl, vermengt mit beinahe mehr als seinem gleichen Volum Wasser, in einem dem beschriebenen ähnlichen Apparat der Einwirkung von Zink. In diesem Falle wurde das Zink nicht amalgamirt, da ich fand, daß das nicht amalgamirte Metall die Zersetzung mit großer Schnelligkeit bei einer mäßigen Hitze (etwa $142^\circ C.$) bewirkte. Sobald die Einwirkung vollendet zu seyn schien, wurde die Röhre abkühlen gelassen und nach dem Abschneiden der ausgezogenen Spitze eine gut abgekühlte Vorlage in Verbindung gebracht, worauf die Röhre in ein, auf etwa 60° erwärmtes Wasserbad zum Theil eingetaucht wurde. Die farblose, klare, ätherische Flüssigkeit, welche in beträchtlicher Menge schnell überdestillirte, wurde 24 Stunden lang über Stücken von Kalihydrat stehen gelassen und hierauf im Wasserbad bei 35° rectificirt.

Der in der Zersetzungsröhre bleibende Rückstand bestand aus Zink-Oxyjodid, Wasser und einer Spur unzersetzten Jodamyls.

0,1813 Grm. der ätherischen Flüssigkeit gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5540 Grm. Kohlensäure und 0,2702 Grm. Wasser, übereinstimmend mit der folgenden procentischen Zusammensetzung und der empirischen Formel $C_8 H_6$:

| | berechnet | | gefunden |
|-------|-----------|--------|----------|
| C_8 | 30 | 83,33 | 83,34 |
| H_6 | 6 | 16,67 | 16,56 |
| | 36 | 100,00 | 99,90. |

Eine Bestimmung der Dampfdichte lieferte folgende Zahlen :

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| Gewicht der angewandten Flüssigkeit | 0,0965 Grm. |
| Beobachtetes Dampfvolum | 44,3 CC. |
| Temperatur | 100° C. |
| Barometerstand | 758,4 MM. |
| Unterschied in dem Quecksilberstand | 62,0 MM. |
| Dampfdichte | 2,4998. |

Daß dieser Körper mit der, bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink, ohne Gegenwart von Wasser erhaltenen Flüssigkeit, welcher ich die empirische Formel $C_8 H_6$ gegeben habe, vollkommen identisch ist, wird durch folgende Vergleichung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften außer Zweifel gesetzt :

Durch Zersetzung von Jodamyl durch Zink, ohne Wasser erhaltener Körper.

Durch Zersetzung von Jodamyl durch Zink, bei Gegenwart von Wasser erhaltener Körper.

Gefundene Zusammensetzung :

| | |
|-------------|--------------|
| Kohlenstoff | 83,32 |
| Wasserstoff | 16,67 |
| | <hr/> 99,99. |

Gefundene Zusammensetzung :

| | |
|-------------|--------------|
| Kohlenstoff | 83,34 |
| Wasserstoff | 16,56 |
| | <hr/> 99,90. |

Spec. Gew. der Flüssigkeit :
0,6385 bei 14°,2 C.

Spec. Gew. der Flüssigkeit :
0,6413 bei 11°,2 C.

Dampfdichte :

2,4657.

Siedepunkt :

30° C. bei 734 MM. Druck.

Dampfdichte :

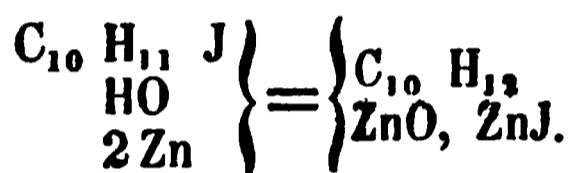
2,4998.

Siedepunkt :

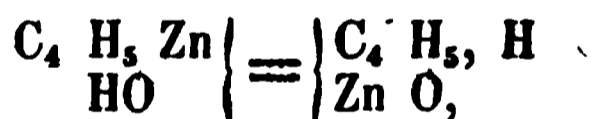
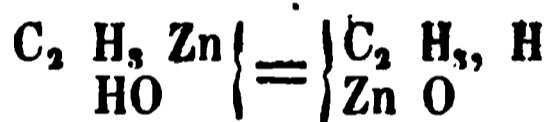
30° C. bei 758 MM. Druck.

Beide Körper werden ferner von rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen und die stärksten oxydirenden Mittel wirken nur schwierig darauf ein. Beide besitzen denselben Geruch und sind in jeder Hinsicht vollkommen gleich.

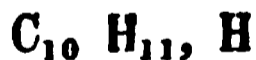
Die Zersetzung von Jodamyl durch Zink bei Gegenwart von Wasser ist derjenigen des Jodäthyls unter ähnlichen Umständen vollkommen entsprechend, sie läßt sich durch die folgende, einfache Gleichung darstellen :



Halten wir obige Thatsachen, zusammen mit der Existenz und den Zersetzungsproducten von Zinkmethyl und Zinkäthyl, in welchen das Zink offenbar durch Wasserstoff vertreten ist :



so kann kein Zweifel seyn, daß die rationelle Constitution des fraglichen Körpers :



ist, und ich bezeichne daher denselben durch den Namen :

Amylwasserstoff.

Amylwasserstoff ist eine durchsichtige, farblose, äußerst bewegliche Flüssigkeit, welche einen angenehmen, dem des Chloroforms ähnlichen Geruch besitzt. Er ist in Wasser unlöslich, wird aber von Alkohol oder Aether aufgenommen und von ersterem auf Zusatz von Wasser wieder geschieden. Er stellt die leichteste Flüssigkeit, welche wir bis jetzt kennen, dar, da

ihr spec. Gewicht nur 0,6385 bei 14,2° C. ist. Der Amylwasserstoff bleibt bei — 24° C. flüssig, siedet bei 30° C.; sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt mit weißer, leuchtender Flamme. Bringt man ihn in eine Glasflasche, deren Hals in eine feine Oeffnung ausgezogen ist, so tritt beim Erwärmen mit der Hand fortwährend ein Gasstrahl aus, der angezündet mit einer rein weißen Flamme von überraschendem Glanz und ohne Rauch verbrennt, bis die eingeschlossene Flüssigkeit vollständig verdampft ist. In Uebereinstimmung mit zwei Bestimmungen seiner Dampfdichte, enthält sein Dampf 1 Vol. Amyldampf und 1 Vol. Wasserstoff, verbunden ohne Condensation, oder 5 Vol. Kohlendampf und 12 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. verdichtet :

| | |
|-----------------------------|-----------------|
| 5 Vol. Kohlendampf | = 4,1461 |
| 12 „ Wasserstoff | = 0,8292 |
| <hr/> | |
| 2 Vol. Amylwasserstoffdampf | 4,9753 |
| Daher wiegt 1 Vol. Dampf | 2,4876 |
| Der Versuch ergab | Nro. I 2,4657 |
| | Nro. II 2,4998. |

Amylwasserstoff wird durch längere Berührung mit rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen; er ist eine ausnehmend beständige Verbindung, auf welche die stärksten Reagentien eine nur geringe Einwirkung ausüben.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß dieser Körper in der von Reichenbach *) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holztheer erhaltenen Flüssigkeit, welcher er den Namen Eupion gab, vorhanden war. Diese Flüssigkeit war offenbar ein Gemenge verschiedener Körper, da ihr Siedepunkt von 47° bis 260° schwankte. Reichenbach theilt mit, daß der flüchtigste Theil derselben bei 47° oder noch niedriger siedete, ein spec.

*) Schweigger, Seidel's Journal LXVIII, 117 und diese Annalen Bd. VIII, S. 217.

Gewicht von 0,633 hatte und eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, narcissenähnlichem Geruch darstellte; er wies nach, daß die Formel desselben $C_n H_{(n+2)}$ oder ein Vielfaches davon sey, oder endlich eine ähnliche Zusammensetzung besitze, wie z. B. $C_5 H_6$. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die von Reichenbach unter dem Namen Eupion beschriebene Flüssigkeit eine ganze Reihe von Körpern enthielt, welche die allgemeine Formel $C_n H_{(n+2)}$ besitzen und von einander um $C_2 H_2$ verschieden sind, so daß das erste Glied vielleicht Amylwasserstoff und die letzten Glieder die Wasserstoffverbindungen der Radicale, der von Brodie *) entdeckten Wachsalkohole, darstellen. Da man weiß, daß die bei der trocknen Destillation von Holz oder Steinkohlen entwickelten Gase Methylwasserstoff (Sumpfgas) enthalten, so ist es wenig zweifelhaft, daß man die anderen Glieder der Reihe, welche zwischen letzterem Körper und dem Amylwasserstoff liegen, ebenfalls darin finden wird; nämlich :

| | |
|--------------------|-----------------|
| Aethylwasserstoff | $C_4 H_6, H$ |
| Butyrylwasserstoff | $C_6 H_8, H$ |
| Valylwasserstoff | $C_8 H_{10}, H$ |

Wahrscheinlich hängt die Leuchtkraft des Steinkohlengases zum großen Theil von der Gegenwart dieser Körper ab, besonders von Butyryl- und Valylwasserstoff. Daß die bis jetzt bei der Analyse des Steinkohlengases angewandten Methoden noch nicht zu der Entdeckung dieser Körper geführt haben, wird nicht für auffallend gehalten werden, wenn man bedenkt, daß dieselben wahrscheinlich alle nicht von rauchender Schwefelsäure und Antimonperchlorid angegriffen worden, und daß 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Aethylwasserstoff, 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Butyrylwasserstoff und 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Valylwasserstoff Mischungen geben, welche alle das

*) Diese Annal. Bd. LXXI, S. 144.

nämliche specifische Gewicht wie Methylwasserstoff (Sumpfgas) besitzen, und außerdem in demselben Volum die nämlichen relativen und absoluten Quantitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, so daß sie bei der Verbrennung mit Sauerstoff genau das nämliche eudiometrische Resultat geben würden, wie Methylwasserstoff. Wenn aber Steinkohlengas, nachdem man es zuvor durch rauchende Schwefelsäure oder Antimonperchlorid von den Körpern, deren Formel $C_n H_n$ ist, befreit hat, durch Alkohol geleitet würde, so würden die fraglichen Körper ohne Zweifel absorbirt werden und könnten später wieder durch Zusatz von Wasser oder durch Kochen abgeschieden werden.

Eine genaue Untersuchung des Holz- und Steinkohlentheers nebst der, während der Darstellung sich entwickelnden Gase würde gewiß zu sehr interessanten Resultaten führen, wie dies in der That schon Mansfield's Auffindung beträchtlicher Mengen von Phenylwasserstoff (Benzol) in dem Steinkohlentheeröl zeigt. Die große Schwierigkeit, welche eine derartige Untersuchung bisher darbot, bestand hauptsächlich darin, daß es unmöglich ist, die vermengten Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation zu trennen; die Ursache dieser Schwierigkeit, und die Mittel derselben zu begegnen, scheinen durch die vorhergehenden Versuche angezeigt zu seyn; vergleicht man nämlich die Siedepunkte von Aethyl und Butyren, Amyl und Amylen und schreibt die Formeln dieser Körper in der Art, daß sie gleiche Volume ausdrücken, so erhält man folgende Reihe :

| | Formel für gleiches Vol. Dampf | Siedepunkt | Unterschied |
|-------------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| Butyren ($C_4 H_8$) | $C_4 H_4$ | — 17°,8 C. | { 5°,2 C. |
| Aethyl | $C_4 H_6$ | — 23°,0 | |
| Valeren ($C_{10} H_{10}$) *) | $C_8 H_8$ | 35°,0 | { 5°,0 C. |
| Amylwasserstoff ($C_{10} H_{12}$) | $C_8 H_6$ | 30°,0 | |
| Amylen ($C_{10} H_{20}$) | $C_{10} H_{10}$ | 160°,0 | { 5°,0 C. |
| Amyl | $C_{10} H_{11}$ | 155°,0 | |

*) Der gleichzeitig mit Amylwasserstoff aus Amyl entstehende Körper (siehe weiter unten).

Es ergibt sich hieraus, daß zwei Kohlenwasserstoffe, von welchen der eine die Formel $C_n H_n$, der andere die Formel $C_n H_{n+1}$ besitzt, einen nur um 5° verschiedenen Siedepunkt besitzen, wodurch die Trennung derselben mittelst Destillation unmöglich wird; durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure würden aber aller Wahrscheinlichkeit nach, die Verbindungen von der Form $C_n H_n$ entfernt werden und da die Körper $C_n H_{(n+1)}$ und $C_{(n+1)} H_{(n+1)}$, welche in der zurückbleibenden Reihe unmittelbar auf einander folgen, in ihren Siedepunkten, so weit man bis jetzt weiß, um wenigstens 47° differiren, so ließe sich ihre Trennung durch fractionirte Destillation leicht ausführen.

Es ist ferner nicht unmöglich, daß durch Regulirung der Temperatur bei der trocknen Destillation von Holz oder Steinkohlen beträchtliche Mengen von Amylwasserstoff wohlfeil erhalten werden könnten, welches als Material zur Beleuchtung fast alle anderen in Bezug auf Bequemlichkeit und Glanz überreffen würde.

Valeren.

Die nämlichen Gründe, welche mich für das eine Zersetzungsproduct des Amyls die Formel $C_{10} H_{11}$ annehmen ließen, zeigen, daß die rationelle Formel des zweiten Körpers $C_{10} H_{10}$ ist; denn wenn von 2 Aeq. Amyl 1 Aeq. Amylwasserstoff weggenommen wird, so bilden die übrigbleibenden Elemente $C_{10} H_{10}$, wodurch eine Lücke in der Reihe des ölbildenden Gases ausgefüllt wird.



Unsere Kenntniss der rationellen Zusammensetzung der ganzen Reihe von Körpern, welche die Formel $C_{2n} H_{2n}$ besitzen, ist viel zu beschränkt, als daß man irgend einem Gliede der-

selben einen permanenten Namen geben könnte. Ich habe den vorliegenden Körper in Uebereinstimmung mit den Namen der übrigen Glieder der Reihe Valeren genannt, ohne jedoch irgend eine Beziehung hinsichtlich seiner wahren Constitution damit ausdrücken zu wollen.

Valeren ist eine farblose und durchsichtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem und unangenehmem Geruch, der mit dem Geruch des Butyrens ($C_8 H_8$) Aehnlichkeit besitzt, soweit man wenigstens diese Eigenschaft aus einer Mischung mit Amylwasserstoff erschliessen kann. Es siedet bei etwa $35^\circ C$. Es wird rasch und vollständig von wasserfreier Schwefelsäure und Antimonperchlorid aufgenommen, wobei in letzterem Falle ohne Zweifel eine dem Oel des ölbildenden Gases entsprechende Verbindung $C_{10} H_{10} Cl_2$ entsteht. In der Voraussetzung, daß es 5 Vol. Kohlendampf und 10 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. condensirt enthält, würde seine Dampfdichte 2,41855 seyn :

| | |
|--------------------|----------|
| 5 Vol. Kohlendampf | 4,1461 |
| 10 „ Wasserstoff | 0,6910 |
| <hr/> | |
| 2 Vol. Valeren | 4,8376 |
| 1 „ Valeren | 2,41855. |

Die, aus der gefundenen Dampfdichte der Mischung von Valeren und Amylwasserstoff berechnete Dampfdichte 2,3863, stimmt hinlänglich nahe mit der theoretischen Zahl überein. Ich habe seine Eigenschaften nicht weiter untersucht.

Außer den beiden oben beschriebenen Körpern liefert Jodamyl bei der Zersetzung durch Zink noch Zinkamyl, einen in seinen Eigenschaften dem Zinkäthyl und Zinkmethyl ganz analogen Stoff, deren vollständige Beschreibung ich mir für eine künftige Mittheilung vorbehalte.

Die vorhergehenden Versuche zeigen, daß bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink vier neue Körper auftreten; nämlich :

| | |
|-----------------|---------------------|
| Amyl | $C_{10} H_{11}$ |
| Amylwasserstoff | $C_{10} H_{11}, H$ |
| Zinkamyl . . | $C_{10} H_{11}, Zn$ |
| Valeren . . . | $C_{10} H_{10}$ |

Jodamyl wird auch durch Kalium mit grosser Leichtigkeit zersetzt, wenn die Flüssigkeit auf den Schmelzpunct des Metalls erhitzt wird; man erhält genau dieselben Zersetzungsproducte wie bei der Anwendung von Zink, ausgenommen, daß keine dem Zinkamyl entsprechende Kaliumverbindung entsteht. Dieses Verfahren eignet sich indessen nicht gut zur Darstellung von Amyl, weil das Jodkalium eine so voluminöse Beschaffenheit annimmt, daß man die Flüssigkeit von diesem Salz wenigstens fünf- oder sechsmal abdestilliren muß, bevor die Zersetzung vollendet ist, wodurch ein grosser Verlust entsteht.

In dem ganzen Bereiche der Chemie ist vielleicht keine Klasse von Verbindungen genauer untersucht worden und zugleich der Gegenstand verschiedenartigerer Ansichten gewesen, als die Gruppe von Körpern, welche man Alkohole nennt und deren Abkömmlinge, die Aether. Die ausgezeichneten Eigenschaften und Reactionen der ganzen Reihe, soweit die einzelnen Glieder derselben bekannt sind, und sowohl das theoretische als auch das practische Interesse, welches sich an den Gegenstand knüpft, machen die Auffindung der wahren Constitution zu einer der wichtigsten Aufgaben der Chemie.

Gay-Lussac hat sich zuerst mit der Bestimmung der rationellen Zusammensetzung von Alkohol und Aether beschäftigt; er deutete darauf hin, daß dieselben als Verbindungen von ölbildendem Gas mit Wasser sich betrachten liessen, gab aber der Ansicht den Vorzug, daß sie ternäre Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seyen. Erstere Ansicht wurde bald darauf von Dumas *) und Boullay auf-

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2e sér. T. LXX, p. 95.

gegriffen und zu der wohlbekannten Theorie ausgearbeitet, nach welcher Alkohol und Aether als die Hydrate von ölbildendem Gas, die zusammengesetzten Aetherarten aber als Verbindungen des ersten Hydrats dieses Körpers mit den respectiven Sauerstoffsäuren und die Aetherarten der Wasserstoffsäuren als Verbindungen dieser Säuren mit ölbildendem Gas betrachtet werden. Diese Hypothese wurde hauptsächlich durch die damaligen Ansichten über die Constitution der Aetherschwefelsäure und des Oxamids gestützt, sowie ferner durch die damals herrschende Meinung, daß Schwefelsäure durch Absorption von ölbildendem Gas in Aetherschwefelsäure verwandelt würde. Die hierauf folgende Entwicklung der wahren Constitution des Oxamids durch Liebig, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther erhalten wurde und der Aetherschwefelsäure entzog dieser Theorie ihre Hauptstütze und führte zu den Ansichten von Berzelius und Liebig, welche sehr allgemein wenigstens in Deutschland und England angenommen wurden. Berzelius betrachtete den Aether als das Oxyd des zusammengesetzten Radicals Aethyl ($C_4 H_5$) und den Alkohol als das Oxyd des Radicals ($C_2 H_3$); in dieser Hinsicht wurde er, wenigstens was den Aether betrifft, bald darauf von Liebig unterstützt, der indessen den Alkohol als das Hydrat des Aethyloxyds betrachtete und diese Betrachtungsweisen wurden von ihm in seinen schönen Untersuchungen über die Constitution des Oxamids *) und den Vorgang der Aetherbildung **) weiter entwickelt und ausgeführt; Liebig wurde hierdurch zu folgenden Schlüssen geführt :

1) daß die Ansichten von Dumas und Boullay über die Constitution des Aethers, wonach dieser Körper das Hydrat des ölbildenden Gases wäre, nicht durch eine einzige Thatsache unter-

*) Diese Annalen Bd. IX, S. 129.

**) Ebendasselbst Bd. XXX, S. 129 und Bd. XXIII, S. 13.

stützt ist — daß die Versuche mit ihr nicht übereinstimmen und sie folglich verworfen werden muß;

2) daß die einzig haltbare Ansicht, welcher nicht eine einzige Thatsache widerspricht, sondern welche im Gegentheil alle Beobachtungen in Beziehung auf diese Verbindungen erklärt, darin besteht, den Aether als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radicals $C_4 H_5, O$ zu betrachten.

Derselbe Chemiker setzt noch hinzu: Ich zweifle nicht, daß das Radical des Aethers, nämlich der Kohlenwasserstoff $C_4 H_5$ frei von jedem anderen Körper dargestellt werden wird *).

Die Isolirung von vier dieser zusammengesetzten Radicale der Alkoholreihe schließt nun jeden Zweifel an ihrer wirklichen Existenz aus, und liefert einen vollständigen und befriedigenden Beweis von der Richtigkeit der von Berzelius und Liebig vor 15 Jahren angenommenen Theorie.

Die bis jetzt in freiem Zustande bekannten Radicale, nämlich Methyl, Aethyl, Valyl und Amyl gestatten uns hinlänglich ein Urtheil über die chemischen Beziehungen der ganzen Reihe. Im freien Zustande zeigen dieselben, wie man aus dem Verhalten ihrer Verbindungen hätte vorhersagen können, die größte Aehnlichkeit mit Wasserstoff und den edlen Metallen; wie diese Elemente sind sie in unverbundenem Zustand fast ganz indifferent und widerstehen den stärksten oxydirenden Einflüssen, während sie in statu nascenti leicht von einer Verbindungsweise in eine andere übergehen, und die Zusammensetzung der Dämpfe dieser Verbindungen ist immer derjenigen des entsprechenden einfachen Radicals, des Wasserstoffs, vollkommen analog; folgende Beispiele mögen zum Nachweis hiervon genügen:

| 1 Vol. H | verbindet sich mit | ½ Vol. O zu | 1 Vol. Wasserdampf |
|---------------------|--------------------|-------------|--------------------|
| 1 „ $C_2 H_5$ | „ „ „ ½ „ O | 1 „ | Methoxyddampf |
| 1 „ $C_4 H_9$ | „ „ „ ½ „ O | 1 „ | Aethoxyddampf |
| 1 „ $C_{10} H_{21}$ | „ „ „ ½ „ O | 1 „ | Amyloxyddampf. |

*) Diese Annalen Bd. IX, S. 1.

| | |
|-------------------------------------|--|
| 1 Vol. H | verbindet sich mit 1 Vol. Cl zu 2 Vol. H Cl |
| 1 „ C ₂ H ₃ | „ „ „ 1 „ Cl „ 2 „ C ₂ H ₃ Cl |
| 1 „ C ₄ H ₅ | „ „ „ 1 „ Cl „ 2 „ C ₄ H ₅ Cl |
| 1 „ C ₁₀ H ₁₁ | „ „ „ 1 „ Cl „ 2 „ C ₁₀ H ₁₁ Cl. |

Die Verbindungen von Brom, Jod, Fluor und Cyan sind den obigen gleichfalls vollkommen analog: in der That, die Analogie zwischen den zusammengesetzten Radicalen Amyl, Aethyl und Methyl und Wasserstoff ist so groß, daß selbst ihre Haloïdverbindungen die nächsten Beziehungen zu den Wasserstoffsäuren zeigen, wie das Verhalten der Jodüre schlagend beweist; denn obgleich diesen Körpern die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, abgeht, so hängt dieß doch wahrscheinlich nur von der Unlöslichkeit des Farbstoffs in diesen Flüssigkeiten ab; denn selbst Jodwasserstoffsäure hat in vollkommen trockenem Zustande nicht die mindeste Wirkung auf Lackmuspapier. Man kann ferner einwerfen, daß wässerige Chlor- oder Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur Zink schnell auflösen, während die Jodüre von Aethyl und Methyl keine Wirkung auf dieses Metall äußern, außer mit Hülfe von Wärme. Um mich davon zu überzeugen, inwiefern dieser Einwurf begründet sey, habe ich trocknen Chlorwasserstoff über käufliches, frisch granulirtes Zink geleitet. Es fand nicht die geringste Einwirkung statt; die glänzende Oberfläche des Metalls erhielt sich unverändert und das entweichende Gas wurde von Wasser vollständig absorbirt, bis die Temperatur des Zinks auf etwa 100° erhöht wurde, und selbst dann war die Zersetzung des sauren Gases nur sehr unvollständig und sie hörte fast ganz auf, sobald die Oberfläche des Zinks mit Chlorid bedeckt war, obgleich die Temperatur des Metalls, bis es zu Kugeln schmolz, erhöht wurde. Dieser Versuch zeigt, daß selbst Salzsäure, wenn frei von Wasser, nur bei der Unterstützung durch Wärme von Zink angegriffen wird, und auch dann nur schwierig. Die Leichtigkeit, mit welcher die Reihe von Körpern, welche mit Jod-

wasserstoff anfängt und mit Jodamyl endigt, von Zink zersetzt wird, scheint in umgekehrtem Verhältniss mit dem Atomgewicht der electropositiven Gruppe zu stehen, oder mit anderen Worten: der electronegative Character der Verbindung nimmt ab, wenn das Atomgewicht zunimmt; Jodwasserstoff wird bei 100° zersetzt, Jodmethyl bei 150°, Jodäthyl schwieriger zwischen 150 und 160° und Jodamyl nur sehr schwierig bei 190°. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich zum Theil in der abnehmenden Löslichkeit des Jodzinks in der umgebenden Flüssigkeit, je mehr letztere die Eigenschaft eines Oeles annimmt. Jodwasserstoff wird ferner rasch und unter Abscheidung von freiem Jod durch die gleichzeitige Einwirkung von atmosphärischer Luft und von schwachem, zerstreutem Tageslicht zersetzt; Jodmethyl zeigt dieselbe Erscheinung, bedarf aber unter denselben Umständen längere Zeit; eine neben letzteres unter die nämlichen Verhältnisse gebrachte Probe von Jodäthyl nahm nach Verlauf von vier Monaten nicht eine Spur von Färbung an; aber in einem intensiveren, zerstreuten Tageslicht wurde es in Folge der Abscheidung von freiem Jod in wenigen Stunden braun, während Jodamyl bei starkem Tageslicht nicht eine Spur von Färbung, selbst in weit längerer Zeit zeigte, was indessen nach Cahours' Angabe im directen Sonnenlicht geschieht.

Die Zersetzung dieser Jodverbindungen durch Zink liefert ferner vollkommen entsprechende Resultate :



Auch Hofmann's *) letzte schöne Untersuchungen über die organischen Basen scheinen mir das Anrecht dieser Haloidverbindungen auf den Character als Wasserstoffsäuren in einer

*) Diese Annalen Bd. 73, S. 91.

sehr bemerkenswerthen Weise zu bestätigen und die Richtigkeit einer von mir in einer früheren Abhandlung *) dargelegten Annahme zu beweisen, daß diese Radicale den Wasserstoff in vielen Verbindungen ersetzen könnten; denn Hofmann hat gezeigt, daß diese Verbindungen sich mit Ammoniak, Anilin u. s. w. mit einer Kraft vereinigen, welche nur durch die der entsprechenden Wasserstoffsäuren übertroffen wird. Die einfachste Erklärungsweise dieser Reactionen, welche zugleich alle hierbei stattfindenden Thatsachen ausreichend erklärt, scheint die zu seyn, daß man diese ätherischen Verbindungen als die Rolle von Wasserstoffsäuren spielend betrachtet. Obgleich die Zersetzung dieser Salze durch Kali beim ersten Blick gegen diese Annahme zu sprechen scheint, so glaube ich doch, daß eine genauere Betrachtung der Natur der entstandenen Verbindungen und der Wirkungsweise des Alkali's diese Schwierigkeit vollständig beseitigt. Nehmen wir nämlich die Existenz von Ammonium an, so müssen wir zugeben, daß bei der Vereinigung von Salzsäure mit Ammoniakgas das Chlor des ersteren Körpers nicht mehr mit einem einzigen Aequivalent Wasserstoff verbunden bleibt, sondern im Gegentheil sich mit der ganzen Gruppe (N H₄) vereinigt, so daß entsprechend, wenn Ammoniakgas mit Brommethyl in Verbindung tritt, das Brom nicht mit Methyl verbunden bleibt, sondern mit der ganzen Gruppe sich vereinigt — mit Ammonium, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist :



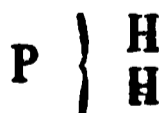
Die Einwirkung von Kali auf eine derartige Verbindung läßt sich voraussagen; denn da das Brom nicht mit Wasserstoff

*) Diese Annalen Bd. 71, S. 215.

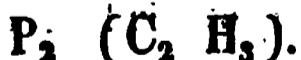
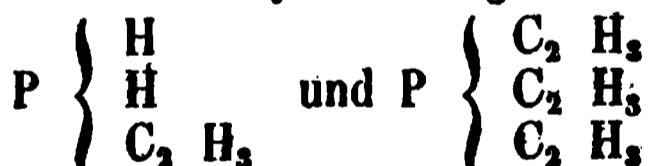
oder Methyl in besonderer Verbindung enthalten ist, und da das Alkali eine weit stärkere Verwandtschaft zu Bromwasserstoff als zu Brommethyl hat, so ist die Natur der Zersetzung hierdurch bestimmt, und die Producte sind Bromkalium, Wasser und die neue Base, in welcher durch abermalige Behandlung mit Brommethyl in Folge eines ganz ähnlichen Vorgangs, die übrigbleibenden Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden.

Die Vertretung von Wasserstoff durch Methyl erscheint ferner in Paul Thenard's *) letzten Untersuchungen über die phosphorhaltigen Basen deutlich nachgewiesen, welche, obwohl dieser Chemiker sie in anderer Weise zusammengesetzt ansieht, offenbar nichts anderes als drei Phosphorwasserstoffe sind, in welchen Wasserstoff durch Methyl vertreten wurde; denn da Phosphorcalcium, in Berührung mit Salzsäure, die drei Verbindungen von Phosphor mit Wasserstoff $P H_3$, $P H_2$ und $P_2 H$ hervorbringt, so müssen, wenn man die Wasserstoffsäure durch Methylchlorür ersetzt, die entsprechenden Verbindungen dieses Radicals entstehen. Dieser Betrachtungsweise zufolge läßt sich die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungen und ihre Aehnlichkeit mit den drei Phosphorwasserstoffen in folgender Weise darstellen :

Wasserstoffverbindungen :



Methylverbindungen :



Da P. Thenard erwähnt, eine ähnliche Reihe, welche Methyl enthält, dargestellt zu haben, so ist es kaum zu bezweifeln, daß auch eine andere, welche Amyl enthält, dargestellt werden wird. Die merkwürdigen Beziehungen dieser

*) Compt. rend. XXIV, p. 892.

Körper zu Ammoniak und den Basen von Hofmann und Wurtz sind nicht zu verkennen. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob die Phosphorwasserstoffe selbst basische Eigenschaften besitzen, oder nicht *).

Die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Wasserstoff zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen, welche die Radicale der Reihe, zu welcher Methyl, Aethyl etc. gehören, besitzen, und welche die verwandte, mit Phenyl beginnende Reihe zu theilen scheint, führt zu einer einfachen Ansicht über die Zusammensetzung einer Anzahl von Verbindungen, deren rationelle Formeln bis jetzt als zweifelhaft angesehen wurden.

Grubengas $C_2 H_3 + H$ Methyl-Wasserstoff **)

Gas, erhalten aus Zink-
äthyl und Wasser und
bei der Spaltung von
Aethyl in $C_4 H_4$ und

$C_4 H_6$ $C_4 H_5 + H$ Aethyl- „

Flüchtige, oben beschrie-
bene Flüssigkeit . .

$C_{10} H_{11} + H$ Amyl- „

Phenol (Benzol) . . . $C_{12} H_5 + H$ Phenyl- „

Toluol $C_{14} H_7 + H$ Toluy- „

Cumol $C_{18} H_{11} + H$ Cumyl- „

Cymol $C_{20} H_{13} + H$ Cymyl- „

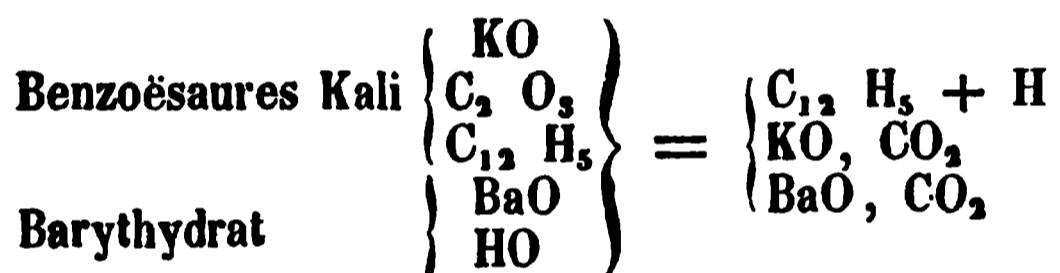
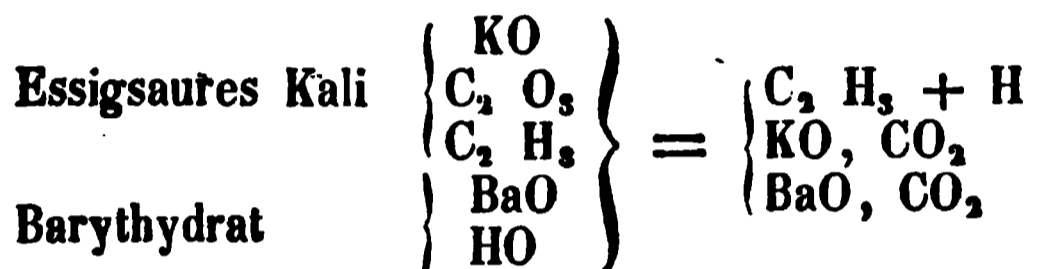
Die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese wird durch die Einwirkung von Chlor auf das aus Cyanäthyl erhaltene, sogenannte Methyl ***) noch unterstützt, während die Bildung von

*) Die basischen Eigenschaften der Verbindung PH_3 und die Analogie derselben mit Ammoniak sind in der That schon von Rose nachgewiesen worden.

**) Kolbe hat schon für diesen Körper obige rationelle Formel vorgeschlagen. Handwörterbuch der Chemie. Art. Grubengas.

***) Es ist sehr wahrscheinlich, daß das bei der Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium entstehende sogenannte Methylgas gleichfalls Aethylwasserstoff, und daher nur isomer mit dem wahren Radical Methyl ist, welches bei der Electrolyse der Essigsäure und der Zersetzung von Jodmethyl durch Zink erhalten wird.

Nitroverbindungen von Phenol, Toluol etc. (durch Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch NO_2) die bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff die Basen Anilin, Toluidin etc. liefern, zusammengehalten mit der wahren Constitution dieser Basen, welche kürzlich so vollständig und befriedigend von Hofmann nachgewiesen wurde, zu ihren Gunsten ein bedeutendes Gewicht in die Wagschale legt. Durch dieselbe Ansicht erklärt sich außerdem die Entstehung von Grubengas und Phenol bei der trocknen Destillation von resp. essigsaurem und benzoësaurem Kali mit Barythydrat auf die einfachste und genügendste Weise :



Ich beschäftige mich gegenwärtig mit einigen Versuchen über die trockne Destillation der Salze von Metacetonsäure, Buttersäure und Baldriansäure mit Barythydrat, um zu erforschen, ob hierbei nicht in gleicher Weise die Wasserstoffverbindungen der Radicale Aethyl, Butyryl und Valyl entstehen; die Resultate dieser Versuche werde ich in Kurzem mittheilen.

Die Schlüsse, zu welchen obige Betrachtungen führen, lassen sich kurz in folgender Weise ausdrücken :

1) die Radicale der Reihe, zu welcher Methyl, Aethyl etc. gehören, besitzen genau das chemische Verhalten und den Character von Wasserstoff, nur sind sie weniger electropositiv als dieser ;

2) diese Radicale können den Wasserstoff in jeder Verbindung ersetzen, in welcher dieses Element die Rolle eines

einfachen Radicals spielt und nicht in einer die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielenden Gruppe enthalten ist;

3) daß die Haloïdverbindungen dieser Körper als Wasserstoffsäuren betrachtet werden können, in welchen der Wasserstoff durch eines dieser Radicale vertreten ist; und daß die organischen Säuren der Reihe $(\text{C H})_n + \text{O}_4$ als Ameisensäure angesehen werden können, worin das gepaarte Wasserstoffatom in gleicher Weise ersetzt ist;

4) die Vertretung von Wasserstoff im Ammoniak durch diese Radicale, wie z. B. die Basen von Wurtz und Hofmann zeigen, macht die Annahme des hypothetischen Radicals Amid unnöthig;

5) diese Radicale besitzen aufer der Eigenschaft sich mit electronegativen Elementen zu vereinigen, auch noch die, mit Wasserstoff in Verbindung zu treten.

Ich ergreife diese Gelegenheit, Herrn Prof. Liebig, in dessen Laboratorium vorstehende Untersuchung ausgeführt wurde, meinen wärmsten Dank für seinen Rath und seine freundliche Unterstützung auszudrücken.

Ueber den Stickstoffbor;

von F. Wöhler.

Balmain hat bekanntlich vor 8 Jahren eine Verbindung von Bor mit Stickstoff entdeckt, der er, auf den Grund ihrer vermeintlichen Eigenschaft, sich gleich dem Cyan mit Metallen verbinden zu können, einen analogen Namen, den Namen *Aethogen* gab *). Später erkannte er, daß alle von ihm als

*) Journal für pract. Chemie XXVII, 422 und XXX, 14.

Aethonide beschriebenen Körper eine und dieselbe Substanz seyen, nämlich Stickstoffbor, ohne einen wesentlichen Gehalt an Metall *). Er erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von Borsäure mit Cyankalium, oder mit Cyanzink, oder mit Cyanquecksilber und Schwefel. Ich fand nachher, daß man sie vortheilhaft auch durch Glühen eines wasserfreien Gemenges von Borax und Kaliumeisencyanür erhalten kann **).

Die Beobachtung, daß sich beim Erhitzen von wolframsaurem Kali mit Salmiak, Stickstoffwolfram bildet ***), veranlaßte mich, auf demselben Wege auch die Bildung von Stickstoffbor zu versuchen. Dieser Versuch hat der Erwartung vollkommen entsprochen, ich erhielt dadurch einen Körper, der alle Eigenschaften der von Balmain vermittelt der Cyanüre dargestellten Verbindung besitzt, und der, wie ich weiter unten zeigen werde, aus B N besteht, also so zusammengesetzt ist, daß er sich mit Wasser gerade auf in Borsäure und Ammoniak verwandeln kann.

Um auf diese Weise den Stickstoffbor darzustellen, vermischt man sehr innig 1 Theil reinen und vollkommen entwässerten Borax mit 3 Thln. getrocknetem Salmiak, beide sehr fein gerieben, füllt das Gemenge in einen Tiegel von Porcellan oder am besten von Platin, und erhitzt es darin, bedeckt, bis zum vollen Glühen. Ein gewöhnlicher Thontiegel ist weniger geeignet dazu, weil das Product, in Folge der Bildung von Eisenchlorid, sehr eisenhaltig werden kann. Bei kleineren Mengen kann man sich auch eines Glasgefäßes bedienen. Man erhält eine weiße, ungeschmolzene, poröse Masse, die man, fein zerrieben, mit einer größeren Menge Wassers, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat, längere Zeit bis zum vollen Sieden

*) A. a. O. XXXII, 494.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie III, 113.

***) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 197.

erhitzt *). Der Stickstoffbor scheidet sich dann als ein weißes Pulver ab, welches man abfiltrirt, mit heißem Wasser vollkommen auswäscht und trocknet.

Hatte man ihn in einem Thontiegel, oder mit nicht gereinigtem, nicht umkrystallisirtem Borax bereitet, so ist es nothwendig, ihn zur Entfernung von fremden Beimengungen noch mit concentrirter Salzsäure zu digeriren, und selbst hierdurch gelingt es nur unsicher, ihn rein zu erhalten.

So dargestellt, bildet der Stickstoffbor ein vollkommen weißes, leichtes Pulver, welches selbst bei 500facher Vergrößerung als eine ganz amorphe, körnige, milchweisse Masse erscheint. Auf die Haut läßt er sich talkartig einreiben und ertheilt ihr eine große Glätte. Er besitzt alle die von Balmain angegebenen charakteristischen Eigenschaften, er leuchtet in der Kante einer Flamme mit glänzendem, grünlichweißem Licht, er entwickelt, mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak, und erleidet keine Veränderung weder durch concentrirte Säuren, noch concentrirte Alkalien, noch durch Glühen in Wasserstoffgas oder Chlorgas. In einem Strom von Wasserdampf wird er schon bei mäßiger Glühhitze vollständig in Ammoniak und Borsäure verwandelt, wobei sich letztere mit den Wasserdämpfen größentheils verflüchtigt, so daß man bei deren Condensation eine Auflösung von borsauerm Ammoniak erhält.

Außerdem habe ich noch folgende Beobachtungen darüber gemacht :

In einem Porcellantiegel, der, von Kohlenpulver umgeben, in einem Thontiegel stand, einer einstündigen Nickelschmelzhitze

*) Wendet man zuerst reines Wasser an und läßt die abfiltrirte Lösung langsam verdunsten, so schießt Kochsalz in sehr scharfen, klaren Octaëdern an. Beim Erhitzen werden sie milchweiß, ohne ihre Form und ihren Glanz zu verlieren. Aus ihrer Lösung in Wasser erhält man wieder Würfel.

ausgesetzt, blieb der Stickstoffbor ganz unverändert, er erlitt weder eine Schmelzung, noch verlor er Stickstoff.

In der durch Sauerstoffgas geblasenen Alkoholflamme verbrennt er rasch mit grünlichweisser, schwacher Flamme und Borsäuredampf. Dagegen ist er nicht zum Brennen zu bringen, wenn man ihn über der grossen Spirituslampe in einem kleinen Platintiegel bis zum vollen Glühen erhitzt und Sauerstoffgas darauf leitet. Auch leuchtet er dann nicht, wie denn überhaupt seine merkwürdige Eigenschaft, glänzender als irgend ein anderer Körper mit grünlichweissem Licht zu phosphoresciren, nur in Berührung mit einer Flamme zum Vorschein kommt, was indessen stets mit einer, wenn auch nur äusserst langsamen Oxydation verbunden ist. Ganz besonders lebhaft schien mir der in Chlorgas geglühte zu leuchten, wogegen fremde Einmengungen das Leuchten völlig zu verhindern scheinen.

Ganz ausgezeichnet ist ferner die Eigenschaft des Stickstoffbors, beim Glühen mit leicht reducirbaren Metalloxyden, unter Reduction derselben, jedoch ohne Feuererscheinung, Stickoxydgas oder salpetrige Säure zu bilden. Erhitzt man ihn in einem Glasrohr mit Bleioxyd, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd, so erfüllt sich das Rohr mit starkem rothem Dampf.

In einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser bis zu 200° erhitzt, bildet er Ammoniak und Borsäure; die Verwandlung bei dieser Temperatur geht aber nur sehr langsam vor sich. Lässt man die Wirkung viele Stunden lang dauern, so findet man das Glas, wenn die Röhre nicht explodirt ist, bis tief in seine Masse angegriffen und in eine weisse, weiche, opalähnliche Substanz verwandelt. Das Wasser enthält dann Kieselsäure, Borsäure, Kali und freies Ammoniak.

Wiewohl bei einer nur kurz dauernden Einwirkung selbst heisse concentrirte Schwefelsäure auf den Stickstoffbor ohne Wirkung ist, so wird er doch davon, wiewohl nur sehr langsam, in Borsäure und Ammoniak verwandelt, wenn man ihn

bis zum Verdampfen der Säure lange Zeit mit ihr erhitzt. Noch leichter geschieht dies durch Digestion mit rauchender Flußsäure, unter Bildung von viel Fluorborammonium.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt der Stickstoffbor beim Glühen mit wasserfreiem kohlensaurem Kali. Er verwandelt sich damit gerade auf in borsaures und in cyansaures Kali, er zersetzt also die Kohlensäure und reducirt daraus den Kohlenstoff, der sich mit dem Stickstoff zu Cyan vereinigt, gewiß eine unerwartete Bildungsweise von Cyan, die indessen mit der von Berzelius gemachten Beobachtung, daß freier Bor, mit kohlensaurem Kali erhitzt, auf Kosten der Kohlensäure verbrennt und daraus Kohle abscheidet, ganz im Einklang steht. 1 Aeq. Stickstoffbor und 2 Aeq. kohlensaures Kali ($\text{BN} + 2 \text{KO}, \text{CO}^2$) enthalten dieselben Elemente in derselben Menge, wie 1 Aeq. borsaures und 1 Aeq. cyansaures Kali ($\text{KO}, \text{BO}^2 + \text{KO}, \text{C}^2 \text{NO}$). Diese wechselseitige Zersetzung geht mit großer Leichtigkeit, schon bei schwacher Glühhitze im Platintiegel über der großen Spirituslampe, vor sich. Ein Gemenge von Stickstoffbor und trockenem kohlensaurem Kali nach dem obigen Äquivalentverhältniß (nämlich $= 3 : 17$) erhitzt, schmilzt bei einer Temperatur, bei der kohlensaures Kali für sich nicht schmelzen würde, leicht und ruhig zu einem wasserklaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer sehr krystallinischen, weißen Masse erstarrt. Sie besteht nun aus fast gleichen Gewichtstheilen borsaurem und cyansaurem Kali und wird von Wasser klar aufgelöst. Ich habe daraus gut krystallisirten, reinen Harnstoff, und aus diesem krystallisirte Cyanursäure dargestellt. Wendet man den Stickstoffbor im Ueberschuß an, so bildet sich zugleich viel Cyankalium, aus dem ich Berlinerblau und Blausäure machen konnte. — Stickstoffbor, in einem Porcellanrohr bis zum starken Glühen in freiem Kohlensäuregas erhitzt, zersetzt dasselbe nicht.

Was die directen Beweise für die Zusammensetzung des Stickstoffbors betrifft, so führten anfangs die unter einander

sehr abweichenden Analysen, angestellt mit Substanz von ungleicher Bereitung, nur zu dem Resultat, daß dieser Körper, wenn er nicht mit aller Sorgfalt bereitet wurde, von sehr ungleicher Zusammensetzung, das heißt in hartnäckiger Verbindung mit fremden Beimischungen, wie es scheint hauptsächlich Borsäure, erhalten wird. Ich lasse diese Versuche unangeführt, da sie weiter keinen Werth haben, und will nur die angeben, die mit Substanz von sorgfältiger, jedoch ungleicher Bereitung gemacht wurden und dabei unter einander nahe übereinstimmende Resultate gaben.

Bei der Leichtigkeit, womit der Stickstoffbor mit Hydraten Ammoniak bildet, hatte die Bestimmung des Stickstoffgehaltes keine Schwierigkeit. Sie geschah, wie bei einer organischen Substanz, durch Glühen mit Natronkalkhydrat, welches, um es etwas schmelzbarer zu machen, etwas mehr Natronhydrat als gewöhnlich enthält. Vier Analysen mit Substanz von ungleicher Bereitung, sämmtlich von Hrn. Dr. Städeler gemacht, gaben 48,13 — 49,63 — 50,77 und 51,36 pC. Stickstoff.

Der zu der letzten Analyse angewandte Stickstoffbor mit 51,36 pC. Stickstoff war mit Flusssäure behandelt. 0,289 Grm. hatten 2,363 Grm. Platinsalmiak gegeben.

Für die directe Bestimmung des Borgehaltes blieb nur ein Weg, nämlich die Oxydation durch Erhitzen mit einem genau bestimmten Gewicht von salpetersaurem Bleioxyd. Was der geschmolzene Rückstand mehr wog, als das Bleioxyd, welches zurückbleiben mußte, konnte nur Borsäure seyn. Diese Methode, von der sich wohl auch noch in manchen anderen Fällen Anwendungen werden machen lassen, ist sehr leicht und rasch ausführbar und gibt, wie ich denke, sichere Resultate. Das Salz dazu muß natürlicherweise vollkommen rein, trocken und sehr fein gerieben seyn. Da es schon in mäßiger Hitze leicht zersetzt wird, so muß man es mit Vorsicht trocknen. Die Schmelzung kann in einem Platintiegel geschehen, sobald man

einen grossen Ueberschufs von Salz anwendet. Nimmt man zu wenig, so wird Blei reducirt und legirt sich mit dem Platin. Die Vermischung der zu oxydirenden Substanz geschieht erst in dem Tiegel vermittelt eines dicken, polirten Platindrahtes; sie mufs sehr sorgfältig seyn. Da sich die Masse ziemlich stark aufbläht, so hat man anfangs mit Vorsicht zu erhitzen. Zuletzt erhitzt man einige Augenblicke zum Glühen, bis die Masse ruhig flieft.

0,180 Grm. von dem mit Flufssäure behandelten Stickstoffbor, bei 150° getrocknet, zusammengeschmolzen mit 6,068 Grm. salpetersaurem Bleioxyd, gaben 4,334 geschmolzenen Rückstand. Davon abgezogen die in dem Salz enthaltene Bleioxydmenge = 4,088, bleiben 0,246 für entstandene Borsäure, enthaltend 0,0768 Bor oder 42,66 pC. im Stickstoffbor. Ein zweiter Versuch gab 42,23.

Fünf andere Versuche mit Stickstoffbor von dreierlei Bereitung gaben 41,93 — 41,61 — 40,88 — 40,87 — 40,38 pC. Bor.

Nimmt man die für Stickstoff und Bor gefundenen höchsten Zahlen als die richtigsten an, so erhält man für 100 Thle. Stickstoffbor :

| | |
|------------|-------|
| Bor | 42,66 |
| Stickstoff | 51,36 |
| Verlust | 5,98. |

Dieser Verlust kann nur Sauerstoff, und dieser wohl nur in Form von Borsäure in der Verbindung enthalten seyn, da letztere, wie besondere Versuche gezeigt haben, weder Chlor noch Natrium enthält. Auf Aequivalente berechnet würden die obigen Zahlen einer Verbindung von 1 Aeq. Borsäure mit 14 Aeq. Stickstoffbor ($\text{BO}^3 + 14 \text{BN}$) entsprechen, die enthalten würde :

| | |
|------------|--------|
| Bor | 42,617 |
| Stickstoff | 51,124 |
| Sauerstoff | 6,259. |

Eine Verbindung in einem solchen Verhältniß ist höchst unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist es anzunehmen, daß der, in der Menge auch variirende Borsäuregehalt in Folge der Entstehungsweise und des ganz ungeschmolzenen, amorphen Zustandes des Stickstoffbors in diesem nur mechanisch und durch die gewöhnlichen Lösungsmittel unausziehbar innig eingemengt enthalten ist, in ähnlicher Weise, wie z. B. Zucker in Vermischung mit Borsäure verkohlt, eine Kohle geben würde, aus welcher wahrscheinlich nicht der ganze Borsäuregehalt durch Behandeln mit Lösungsmitteln ausgezogen werden könnte.

Der reine, borsäurefreie Stickstoffbor BN, der also noch nicht dargestellt worden ist, wenn sich nicht der nach Balmains Verfahren bereitete, bis jetzt noch nicht analysirte als solcher erweist, würde in 100 Thln. enthalten :

| | |
|------------|--------|
| Bor | 43,76 |
| Stickstoff | 56,24. |

Ueber einige neue Salze von organischen Basen; von G. W. Elderhorst *)

I. *Flufssaure Salze.*

1) *Flufssaures Strychnin.* Strychnin löst sich in erwärmter, mäßig concentrirter Flufssäure leicht auf. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung schießen beim Erkalten concentrisch gruppirte, oft über $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Prismen an, von denen man unter einer Glocke über Kalkhydrat die anhängende Säure abdunsten läßt.

*) Fragment einer Arbeit, die ich dem Verf. als Thema zu einer Dissertation vorgeschlagen hatte, die aber leider unterbrochen werden mußte.

Es ist dies ein saures Salz, zusammengesetzt nach der Formel: $\text{Str HF} + 3 \text{ HF} + 4 \text{ H}$. Es bildet farblose, 4seitige Säulen mit rhomboïdalem Querschnitt, gehört also in das trimetrische System. In heissem Wasser ist es leicht löslich, viel weniger in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen verliert es Wasser, wird dann roth und zerstört. Ueber Schwefelsäure verliert es 3 Atome Wasser, indem dabei die Krystalle undurchsichtig werden und wie erweichen, so dafs sie an einander kleben. Bei 100° geht auch das vierte Wasseratom fort.

0,220 Grm. Salz, über Schwefelsäure entwässert, gaben 0,4751 CO^2 und 0,1216 HO , entsprechend 58,96 pC. Kohlenstoff und 6,132 Wasserstoff.

0,2405 gaben 0,522 CO^2 und 0,134 $\text{HO} = 59,26 \text{ C}$ und 6,182 H .

0,330 gaben 0,724 $\text{CO}^2 = 59,77 \text{ C}$.

Mit Zugrundlegung der neuen Atomgewichtsbestimmungen von Nicholson und Abel für das Strychnin und der von Louyet für das Fluor, entsprechen diese Resultate der Formel: $\text{Str HF} + 3 \text{ HF} + \text{H}$ für das über Schwefelsäure entwässerte Salz. Denn es ist :

| | berechnet | gefunden | | |
|-----------------|-----------|----------|-------|-------|
| C^{42} | 59,61 | 58,96 | 59,26 | 59,77 |
| H^{27} | 6,33 | 6,13 | 6,18 | — |
| N^2 | 6,61 | — | — | — |
| O^5 | 9,50 | — | — | — |
| F^4 | 17,95 | — | — | — |

0,863 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, im Wasserbade in einer Platinschale zur Trockne verdunstet, die Masse mit Alkohol macerirt und das Platindoppelsalz auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug

1,105-Grm., entsprechend 79,14 pC. Strychnin im flusssäuren Salz. Nach der Formel muß es 78,98 enthalten.

0,376 Grm. Strychnin, bei 100° getrocknet, wurden in Flusssäure aufgelöst, die Lösung langsam und vorsichtig zur Trockne verdunstet und die Masse bei 100° getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor. Die Gewichtszunahme betrug 0,090 Grm., entsprechend 23,94 pC. Nach der Formel mußte sie 23,92 betragen.

0,6392 lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0475, entsprechend 7,43 pC. Wasser. Nach der Formel mit 4 At. Wasser mußte es 7,99 pC. verlieren.

0,324 über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 100° 0,005 Wasser, entsprechend 1,53 pC., also verliert das lufttrockne Salz über Schwefelsäure $7,43 - 1,53 = 5,90$ pC. Wasser. 3 Atome machen 5,99 pC. aus.

Von 100 bis 150° erleidet das Salz keinen weiteren Gewichtsverlust; weiter erhitzt, zersetzt es sich.

Eine directe Bestimmung des Fluorgehalts durch Fällung mit Chlorcalcium gab kein mit den obigen Bestimmungen übereinstimmendes Resultat.

In *Kieselfluorwasserstoffsäure* löst sich das Strychnin ebenfalls sehr leicht und in großer Menge auf. Aber hierbei bildet sich bloß flusssäures Strychnin und es wird Kieselsäure abgeschieden.

2) *Flusssäures Brucin*. Aus einer Lösung von Brucin in mäßig starker, warmer Flusssäure schießt beim Erkalten das Salz in kleinen, farblosen, wohl ausgebildeten, zum trimetrischen System gehörenden Prismen an. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, aber nur wenig in kochendem Alkohol, und kaum bemerkbar in kaltem. Bei 100° verlor es 3,34 pC. Wasser.

3) *Flusssäures Chinin*. Frisch gefälltes Chinin löst sich in großer Menge in Flusssäure auf. Aber selbst nach starker Concentration und langer Ruhe krystallisirt das Salz nicht. Fast

zur Trockne verdunstet verwandelt es sich in eine aus sehr feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Masse, die an der Luft bald wieder zerfließt. In Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich; nur beim raschen Verdunsten ist es ähnlich wie aus Wasser fein krystallisirt zu erhalten.

4) *Flusssaures Cinchonin*. Frisch gefälltes Cinchonin löst sich in großer Menge in verdünnter Flusssäure. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in farblosen Prismen. Aus Alkohol krystallisirt es nur, wenn die Lösung fast bis zur Trockne verdunstet ist, in äußerst feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, jedoch nur an der Oberfläche; die darunter befindliche Masse ist ein zäher, gelblicher Syrup. Sehr schön krystallisirt erhält man es aus verdünntem Alkohol.

Die Krystalle gehören zum trimetrischen System; es sind 4seitige Säulen mit rhomboïdalem Querschnitt und aufgesetzten 4seitigen Pyramiden. Bei 100° werden sie milchweifs.

Beim Erhitzen wird es schön purpurroth, gibt ein rothes Sublimat, entwickelt Flusssäure und verkohlt.

0,9682 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,0265 Wasser = 2,74 pC.

0,8330 „ „ „ „ 0,024 „ = 2,88 „

0,9358 Salz, bei 100° getrocknet, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die Masse mit einem Gemische von Alkohol und Aether macerirt und das abfiltrirte, ausgewaschene Doppelsalz verbrannt, gaben 0,524 Grm. Platin, entsprechend 87,52 pC. Nach der Formel: Cin HF mufs das Salz 88,51 pC. Cinchonin enthalten.

5) *Flusssaures Morphin*. Es bildet farblose, zolllange 4seitige Prismen. Es ist nicht sehr leicht löslich; in Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich.

II. *Chromsaures Salz*.

Chromsaures Cinchonin. Es entsteht in Gestalt eines gelben, amorphen, am Glase festhaftenden Niederschlags beim

Vermischen einer kalten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin mit einer ebenfalls kalten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali. Nach längerer Zeit bilden sich darin auch gelbe prismatische Krystalle aus. Bei Anwendung warmer Lösungen schmilzt der Niederschlag zu einer gelbbraunen, klebenden, sehr zähen, beim Ausziehen atlasglänzend werdenden Masse, die bei dem Versuch, sie in heissem Wasser zu lösen, noch dunkler wird. Dieselbe Zersetzung erleidet sie mit heissem Alkohol.

III. Harnsaure Salze.

1) *Harnsaures Cinchonin*. Es entsteht, wenn man Harnsäure und frisch gefälltes Cinchonin, letzteres im Ueberschuss, mit vielem Wasser längere Zeit zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Es krystallisirt in 3—4 Linien langen Prismen, worunter man viele, dem Harmotom ähnliche Zwillinge bemerkt. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, eben so in heissem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen verkohlt es unter Entwicklung der Producte des Cinchonins und der Harnsäure.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt dieses Salz beim Trocknen, sowohl in der Wärme, als auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Die an sich klaren Krystalle werden undurchsichtig und zerfallen zu einem weissen Pulver, welches zuletzt eine schön schwefelgelbe Farbe annimmt. Beobachtet man diese Veränderung unter dem Mikroskop, so zeigt sich dabei dieselbe Erscheinung wie beim gelben Quecksilberjodid, man bemerkt in den Krystallen eine unaufhörliche Bewegung, indem sie sich in eine zahllose Menge kleiner Krystallindividuen, ohne Zweifel von einer anderen Form, verwandeln. Oft sieht man sogar einzelne der letzteren mit einer gewissen Heftigkeit aus den Seitenflächen der primitiven Krystalle hervorschießen. Schon mit bloßen Augen ist bei einer etwas grösseren Masse von Krystallen dieser Zustand von Bewegung zu sehen.

0,5388 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,074 oder 13,73 pC. Wasser. Darüber hinaus findet kein Gewichtsverlust statt; bei 180° fängt es an zerstört zu werden.

0,6105 bei 100° getrocknetes Salz, mit einem Gemische von concentrirter Salzsäure und Alkohol digerirt und die abgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet, gaben 0,2235 wasserhaltiger Harnsäure, entsprechend 32,69 pC. wasserfreier.

0,8506 wasserfreies Salz gaben auf dieselbe Art 0,3094 wasserhaltiger = 32,47 pC. wasserfreier Harnsäure.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Cinchoninlösung wurde mit Platinchlorid und Aether (um das Doppelsalz unlöslicher zu machen) versetzt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen hinterließ letzteres 0,353 Platin, entspr. 0,552 oder 64,89 pC. Cinchonin.

Hiernach ist das bei 100° getrocknete Salz wasserfreies, neutrales harnsaures Cinchonin $\equiv \text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{NO HO} + \text{C}^5\text{HN}^2\text{O}^2$.

| | berechnet | gefunden | |
|-------------------------|-----------|----------|--------|
| Cinchonin | 64,72 | 64,89 | — |
| Harnsäure (ohne Wasser) | 31,50 | 32,69 | 32,47. |

Das krystallisirte Salz enthält 4 Atome oder 12,49 pC. Wasser. Gefunden wurden 13,73.

2) *Harnsaures Chinin*, auf dieselbe Art bereitet, ist nicht krystallisirt zu erhalten. Die Lösung trocknet zu einer weißen, blättrigen, amorphen Masse ein.

3) *Harnsaures Morphin*. Man erhält es durch Kochen von Harnsäure und Morphin mit Wasser. Aus der siedend filtrirten Lösung krystallisirt das Salz in kurzen, etwas bräunlichen, concentrisch gruppirten Prismen. Es konnte nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, es schied sich dann als eine amorphe, braune Haut ab.

IV. Oxalursäure Salze.

1) *Oxalursäures Cinchonin*. Durch Sättigen einer Lösung von Parabansäure mit überschüssigem Cinchonin bei Siedhitze. Die Lösung trocknet zu einer gelblichen, durchsichtigen Masse ein, die allmählig weiß und krystallinisch wird. Salzsäure scheidet daraus pulverige Oxalursäure aus. Beim Kochen mit Salzsäure löst sie sich auf unter Bildung von Oxalsäure.

2) *Oxalursäures Strychnin*. Dieses Salz scheint nicht zu existiren, wenigstens konnte es nicht durch Kochen von Strychnin mit Parabansäurelösung hervorgebracht werden. Aus der heifs filtrirten Lösung krystallisirten lange, platte, gelbliche Prismen, welche *oxalsaures Strychnin* waren.

Ihre Lösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefüllt und der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der Flüssigkeit wurde reine krystallisirte Oxalsäure erhalten.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,3267 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, 0,828 CO² und 0,1932 H₂O.

Neutrales oxalsaures Strychnin besteht aus :

| | | gefunden |
|-----------------|-------|----------|
| C ⁴⁴ | 69,84 | 69,20 |
| H ²³ | 6,07 | 6,56 |
| N ² | 7,39 | — |
| O ⁸ | 16,70 | — |

Auch durch Fällung der Oxalsäure mit Kalksalz und Verwandlung des oxalsauren Kalks in Gyps wurde von letzterem eine mit der vorausgesetzten sehr nahe übereinstimmende Quantität erhalten.

Das krystallisirte Salz enthält 4 Atome oder 9,51 pC. Wasser. 0,3977 lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0392 = 9,88 pC. Wasser. Die Krystalle werden schon bei 100° weiß.

Es ist also anzunehmen, daß das oxalursäure Strychnin beim Erhitzen seiner Lösung sogleich zerfällt in oxalsaures Strychnin und in oxalsauren Harnstoff.

V. *Cyanursaure Salze.*

1) *Cyanursaures Cinchonin* wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Cinchonin in einer siedenden, gesättigten Lösung von Cyanursäure bereitet. Aus der vom überschüssigen Cinchonin abfiltrirten Lösung krystallisirt das Salz in flachen, 4seitigen, geschobenen Säulen. In Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Es war leicht zu beweisen, daß die Krystalle nicht bloße Cyanursäure waren, sondern Cinchonin enthielten.

1,2988 Grm. Salz verloren bei 100° 0,231 oder 17,79 pC. Wasser. Dieselbe Wassermenge verlor es auch über Schwefelsäure. Bis 200° findet kein weiterer Verlust statt, es wird dann zersetzt unter Bildung von einem nach Bittermandelöl riechenden Dampf.

2) *Cyanursaures Chinin* ist weiß, amorph, weder aus seiner Lösung in Wasser, noch aus der in Alkohol krystallisirbar.

3) *Cyanursaures Morphin* wurde in farblosen, schmalen, $\frac{1}{4}$ Zoll langen, concentrisch gruppirten Prismen erhalten, stets zusammen mit Krystallen von freier Cyanursäure, selbst bei überschüssigem Morphin. Beim Umkrystallisiren zersetzte es sich unter Bildung einer weißen, amorphen Masse.

VI. *Hippursaure Salze.*

1) *Hippursaures Strychnin*. Eine siedend gesättigte Lösung von Hippursäure mit Strychnin gesättigt, krystallisirt nicht. Beim Verdunsten wird sie syrupförmig und bildet später eine ziemlich feste, amorphe, durchsichtige Masse, die erst nach Monaten fest und weiß wird und dann aus mikroskopischen, warzenförmig vereinigten Nadeln besteht. Aus ihrer concentrirten Lösung schied Salzsäure ein Gemenge von Krystallen von Hippursäure und von salzsaurem Strychnin aus.

2) *Hippursaures Morphin*. Es scheint nicht krystallisirbar zu seyn. Beim Verdunsten wird seine Lösung syrupförmig und erstarrt dann zu einer festen, amorphen, durchsichtigen Masse.

3) *Hippursäures Cinchonin*. Es ist ebenfalls ganz unkry-
stallisirbar. Die Lösung wird erst syrupförmig und erstarrt
später zu einer amorphen, festen, durchsichtigen Masse. Durch
Salzsäure wird aus der Lösung Hippursäure in Krystallen aus-
geschieden, durch Ammoniak Cinchonin daraus gefällt.

Ueber einige Verbindungen von Metallchloriden mit
Cyanchlorid und mit Cyanwasserstoffsäure;
von *L. Klein* *).

1. *Zinnchlorid und Cyanwasserstoff*.

Zinnchlorid und wasserfreie Blausäure mit einander ver-
mischt, vereinigen sich mit grosser Heftigkeit, jedoch ohne be-
merkbare Erwärmung, offenbar weil durch die rasch eintretende
Abdunstung von Blausäure und von gebildeter Verbindung eine
compensirende Abkühlung entsteht. Die Verbindung ist ein fester,
krystallinischer Körper. In schönen Krystallen erhält man sie,
wenn man zu Zinnchlorid, welches in einem Rohr eine grössere
Fläche darbietet, Blausäure in Gasform leitet. Das Chlorid er-
wärmt sich dabei bis zu ungefähr 30°, wobei sich die gebildete
Verbindung verflüchtigt. Sie bildet dann farblose, klare, stark
lichtbrechende Krystalle, wie es scheint isomorph mit der ent-
sprechenden Titanverbindung. Sie scheint eben so flüchtig zu

*) Die Existenz der Bd. LXXIII, S. 226 beschriebenen Verbindungen von
Titanchlorid mit Cyanchlorid und mit Cyanwasserstoffsäure machten
es wahrscheinlich, dass auch noch andere Chloride ähnliche Ver-
bindungen bilden würden. Ich habe Hrn. Klein veranlasst, hier-
über einige Versuche zu machen; sie haben die hier beschriebenen
Resultate gegeben. W.

seyn, wie die wasserfreie Blausäure; in einem trocknen Luftstrom verdunstet sie so rasch wie diese. Die Krystalle werden dabei weiß, undurchsichtig; eben so in Blausäuredampf. In feuchter Luft raucht sie stark und zersetzt sich unter Abdunstung von Blausäure. Mit Wasser geschieht dies unter Erhitzung. Mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter starker Erhitzung zu einem weissen, sublimirbaren Körper.

Wegen ihrer grossen Flüchtigkeit gelang es mir nicht, die quantitative Zusammensetzung dieser Verbindung mit Sicherheit festzustellen. Sehr wahrscheinlich ist sie wie die analoge Titanverbindung zusammengesetzt, nämlich $\text{H Cy} + \text{Sn Cl}^2$.

Mit *Cyanchlorid* scheint das Zinnchlorid keine Verbindung einzugehen.

2. *Antimonchlorid und Cyanwasserstoff.*

Die Vereinigung beider geht mit Heftigkeit vor sich, indem beide Flüssigkeiten zu einer weissen, fein krystallinischen Masse erstarren. Leitet man den Dampf von wasserfreier Blausäure zu bis 30° erhitztem Antimonchlorid, so erhält man die Verbindung deutlicher krystallisirt in klaren Prismen. Sie verflüchtigt sich zwischen 70 und 100°, aber unter partieller Zersetzung, indem Blausäure frei wird und eine anfangs weisse, nachher gelb und braun werdende Masse zurückbleibt. Auch in einem Strom von Kohlensäuregas war sie nicht ganz unzersetzt zu verflüchtigen. Sie raucht nicht in feuchter Luft, zerfliesst aber; Wasser scheidet daraus Antimonsäure ab. Sie absorbiert Ammoniakgas und verwandelt sich damit in eine tief braunrothe, pulverige Masse.

Zur Analyse wurde in einem gewogenen Apparat Antimonchlorid mit Blausäure gesättigt und der Ueberschuss der letzteren durch trockne atmosphärische Luft weggeführt. Es wurden 4,199 Grm. Verbindung erhalten, die in weinsäurehaltigem Wasser aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wurde. Dies

gab 2,231 Antimonsulfid, entsprechend 3,264 Antimonchlorid. Hiernach ist die Verbindung = $\text{Sb Cl}^5 + 3 \text{ H Cy}$, bestehend aus :

| | gefunden | berechnet |
|-----------------|----------|-----------|
| Antimonchlorid | 77,74 | 79,07 |
| Cyanwasserstoff | 22,26 | 20,93. |

3. Antimonchlorid und Cyanchlorid.

Leitet man zu Antimonchlorid gasförmiges Cyanchlorid, so erwärmt es sich gelinde, trübt sich und erfüllt sich allmähig mit feinen Krystallen. Nach der Sättigung bildet die Verbindung eine fein krystallinische weisse Masse. Sie läßt sich nur partiell unzersetzt sublimiren, der größte Theil läßt dabei das Cyanchlorid fahren. Von Wasser wird sie sogleich zersetzt. Mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter Erwärmung zu einem gelben, pulverigen Körper.

2,785 Grm. Antimonchlorid nahmen 0,466 Cyanchlorid auf, wonach die Verbindung 14,06 pC. Cyanchlorid enthalten würde. Eine Verbindung aus gleichen Aequivalenten der Chloride müßte bestehen aus :

| | |
|----------------|--------|
| Antimonchlorid | 83,28 |
| Cyanchlorid | 16,72. |

Ohne Zweifel war sie nicht vollständig mit Cyanchlorid gesättigt.

4. Eisenchlorid und Cyanwasserstoff.

Sublimirtes Eisenchlorid mit wasserfreier Blausäure übergossen, vereinigt sich damit unter Zischen und löst sich in der überschüssigen Säure mit rothbrauner Farbe auf. Die Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einer bräunlichrothen, krystallinischen Masse, von der durch Erwärmen bis ungefähr 30° oder unter der Luftpumpe die überschüssige Säure abgedunstet werden kann.

Die Verbindung bildet feine, glänzende, rothbraune Krystallschuppen. An der Luft zerfließt sie rasch unter Abdunstung

von Blausäure, welche Zersetzung in Wasser augenblicklich geschieht. Bei 100° schmilzt die Verbindung, aber ebenfalls unter Verlust der Blausäure. Mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter Erwärmung zu einem grünschwarzen Pulver, welches sich in Wasser unter Abscheidung von Berlinerblau auflöst, also Eisenchlorür enthalten muß. Beim Erhitzen giebt es eisenhaltigen Salmiak, Blausäure und einen Rückstand von Eisenchlorür.

Zur Analyse wurden 1,168 Grm. der Verbindung in Wasser aufgelöst, die Blausäure abgedunstet und das Eisen durch Ammoniak gefällt. Es wurden 0,427 geglühtes Eisenoxyd erhalten, entsprechend 0,867 Eisenchlorid. Hiernach ist die Verbindung $= \text{Fe Cl}^3 + 2 \text{ Cy H}$, bestehend aus :

| | gefunden | berechnet |
|-----------------|----------|-----------|
| Eisenchlorid | 74,23 | 75,04 |
| Cyanwasserstoff | 25,77 | 24,96. |

5. *Eisenchlorid und Cyanchlorid.*

Sublimirtes Eisenchlorid nimmt das Cyanchloridgas unter Erwärmung auf und schmilzt dabei zu einer schwarzen Masse. Es gelang mir nicht, diese Verbindung gesättigt zu erhalten. Beim Erwärmen schmilzt sie unter Aufblähen und unter Verlust von Chlorcyangas. Bemerkenswerth ist es, daß hierbei auch festes Chlorcyan in Krystallen sublimirt erhalten wird.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid;

von Dr. J. H. Gladstone.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid fand ich, daß bei dem Erhitzen einer Mischung beider Substanzen eine Verbindung stattfindet. Es entsteht eine

Masse farbloser Krystalle, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme sich in eine gelbe Flüssigkeit verwandeln, später überdestilliren und durch wiederholte Destillation rein erhalten werden. Die durch Destillation gewonnene Flüssigkeit enthielt neben Phosphor, Chlor und Schwefel und unterschied sich von den bekannten Phosphorschwefelchloriden sowohl durch ihre physikalischen, als auch ihre chemischen Eigenschaften. Ein Versuch, die Substanz durch Oxydation mit Salpetersäure zu analysiren, schlug fehl, da die bei der Einwirkung frei werdende Wärme einen Theil der Flüssigkeit verflüchtigte; doch schien das Resultat darauf hinzuweisen, daß Schwefel und Phosphor in dem Aequivalentverhältniß von 4 : 1 vorhanden waren, und dieß führte mich zur besten Darstellungsmethode dieses Körpers.

3 Thle. Phosphorchlorid werden in einer kleinen Retorte mit 1 Thl. Schwefel vermischt (dieß ist etwas mehr Schwefel, als obigem Verhältniß entspricht) und durch Erhitzen bis zum eintretenden Schmelzen wird die Verbindung bewerkstelligt. In der Retorte befindet sich dann eine gelbe Flüssigkeit und eine Masse von durchsichtigen farblosen Krystallen, welche im Aussehen von denen des Phosphorchlorids verschieden sind. Man muß eine gelinde Wärme so lange unterhalten, bis die Umwandlung durch die ganze Masse hindurch stattgefunden hat, wobei der krystallinische Körper allmählig verschwindet und die Menge der Flüssigkeit zunimmt. Beim Abkühlen entstehen die Krystalle wieder; wenn aber die Flüssigkeit rasch zum Sieden erhitzt wird, so erhält man ein Destillat, aus welchem nur wenige Krystalle sich abscheiden. Es hat demnach eine Umbildung stattgefunden; die ganze Flüssigkeit läßt sich überdestilliren, wobei das Thermometer anfangs 110° anzeigt und allmählig steigt; in der Retorte bleibt kein Rückstand, mit Ausnahme vielleicht einer geringen Menge einer eigenthümlichen,

dunkel gefärbten und zähen Substanz, welche sogleich näher beschrieben werden soll.

Wendet man weniger Schwefel an, so erhält man dasselbe Resultat, und es bleibt in diesem Falle unverändertes Phosphorchlorid in der Retorte zurück. Wird dagegen eine grössere Menge von Schwefel mit dem Phosphorchlorid vermischt, so entstehen gleichfalls beide Substanzen, aber die gelbe Flüssigkeit nimmt während der Destillation eine dunkle Farbe an und in der Retorte bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, ein Gemenge von Schwefel mit einer anderen Substanz, welche durch die Hitze einer Spirituslampe sich abdestilliren läßt. Letztere Substanz besitzt eine zähe Consistenz; sie wird von Wasser nicht angegriffen, aber Alkalien scheinen etwas Chlor aus ihr abzuscheiden. Ich halte dieselbe für ein secundäres Zersetzungsproduct, welches aus der neuen Flüssigkeit selbst durch die Einwirkung des Schwefels bei hoher Temperatur entsteht.

Unter keinen Umständen habe ich die geringste Spur von Doppelt - Chlorschwefel, freiem Chlor oder irgend ein anderes Product in der eben beschriebenen Reaction auftreten sehen. Die krystallinische und die flüssige Verbindung treten in verschiedenen Mengenverhältnissen auf, und zuweilen erhält man kaum eine Spur von Krystallen. Es scheint hiernach, daß die flüssige Verbindung wenigstens, in Folge einer directen Verbindung von Schwefel mit Phosphorchlorid entsteht.

Flüssige Verbindung.

Es gelang mir nicht, die flüssige Verbindung von der krystallinischen mittelst Destillation zu trennen; zugleich mit ersterer verdampft eine gewisse Menge der letzteren. Eine annähernde Trennung läßt sich indessen einfach auf die Weise bewerkstelligen, daß man die Flüssigkeit von den Krystallen abgießt und sie bei gelinder Wärme destillirt, wobei das zuerst Uebergehende nochmals rectificirt werden muß, bis das Destillat constant bei einer 125° nicht übersteigenden Temperatur siedet.

Man erhält hierdurch eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, von ziemlich großer lichtbrechender Kraft, welche schwerer als Wasser und von bläsgelber Farbe ist. Sie besitzt einen etwas sauren, aber nicht sehr starken Geruch; sie verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zeigt große Neigung beim Erhitzen Dampfform anzunehmen. Aus dieser Ursache, sowie aus mehreren anderen, war ich nicht im Stande, den Siedepunkt auf einen oder zwei Grade genau zu bestimmen; er liegt aber etwa bei 118° . In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz bei einer Temperatur von -17° zeigte sie noch keine Neigung zu erstarren. In der Wärme kann sie reichliche Mengen von Schwefel auflösen, welche sie wieder in Krystallen abscheidet, die gewöhnlich in der Form von rhombischen Pyramiden, zuweilen auch in Nadeln erscheinen. Die Flüssigkeit löst auch Phosphor auf, und zwar in der Wärme eine fast unbegrenzte Menge, welche sich beim Erkalten gleichfalls wieder in krystallinischer Form absetzt. Dasselbe gilt von dem Phosphorchlorid. Auch Jod wird von der Flüssigkeit gelöst, welche hierdurch eine tief rothe Farbe annimmt, wie dies mit den meisten der flüssigen Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen der Fall ist. Sie lässt sich mit Schwefelkohlenstoff mischen. Starke Schwefelsäure hat keine Einwirkung auf dieselbe, wenigstens in der Kälte und anstatt in Aether, Alkohol oder Terpentinöl sich zu lösen, greift sie diese Flüssigkeiten heftig an.

Die Flüssigkeit wird von Wasserstoffgas weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei der Siedhitze angegriffen, wenn aber ein Strom von Schwefelwasserstoff über sie geleitet wird, so scheidet sich Schwefel ab, Gasblasen steigen in der Flüssigkeit auf und es entsteht eine andere Verbindung. Durch Metalle wird die Flüssigkeit zersetzt, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen Fällen beim Erwärmen. Durch Salpetersäure wird sie heftig oxydirt. In Berührung mit Wasser beginnt sogleich eine Zersetzung, wobei der characte-

ristische Geruch nach Phosphor-Schwefelchlorid auftritt, und nach einigen Stunden bleibt etwas Schwefel, vermengt mit Schwefelphosphor, zurück, während die Lösung Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und vielleicht phosphorige Säure enthält, vermengt mit einer anderen Säure, welche sowohl Schwefel als Phosphor enthält und mit Silberlösung einen braunen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak wenig löslichen Niederschlag giebt. Ich glaube, daß dies die Schwefelphosphorsäure von Wurtz *) ist, obgleich dieser Chemiker mittheilt, daß das Silbersalz dieser Säure zu unbeständig sey, als daß es sich darstellen lasse. Dieselbe Zersetzung tritt ein, und zwar weit rascher, wenn Lösungen von Alkalien angewendet werden; in diesem Falle nimmt übrigens die Flüssigkeit, bevor die Zersetzung vollständig ist, eine dunkelrothe Farbe an und der sich abscheidende Schwefel ist anfangs mit orangefarbenen Flocken vermengt. Es ist merkwürdig, daß bei dieser Reaction unter den zahlreichen Zersetzungsproducten Schwefelwasserstoff gänzlich fehlt, ausser wenn die Flüssigkeit gekocht wird, in welchem Falle dieser wahrscheinlich durch Zersetzung der Schwefelphosphorsäure entsteht.

Diese Zersetzung durch Wasser schien mir geeignet für die Analyse der Verbindung, im Falle wenigstens die unter so verschiedenen Verbindungsverhältnissen hierbei auftretenden Elemente, Chlor, Schwefel und Phosphor sich vollständig trennen ließen. Ich fand folgendes Verfahren hierzu dienlich: Eine gewogene Menge der Flüssigkeit wird durch verdünntes Ammoniak in einer verschlossenen Flasche zersetzt und nach beendigter Einwirkung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Flüssigkeit wurde rasch einige Minuten lang gekocht, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollständig klar war. Der schwarze Niederschlag wurde gesammelt, mit Ammoniak

*) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 245.

ausgewaschen und hierauf mit starker Salpetersäure oxydirt. Wenn hierbei reiner Schwefel sich ausschied, so wurde er für sich gesammelt. Die salpetersaure Lösung wurde nun mit der früheren ammoniakalischen Lösung vermischt und die Flüssigkeit, im Falle es nöthig war, durch Zusatz von Salpetersäure angesäuert; das niederfallende Chlorsilber wurde endlich gesammelt und Schwefelsäure und Phosphorsäure in der Form von Barytsalz bestimmt. Es wurde hierbei als nothwendig gefunden, das Sieden der ammoniakalischen Lösung einige Minuten dauern zu lassen, weil sonst nicht die ganze Chlormenge als Silbersalz erhalten wurde.

- I. 0,3765 Grm. der Flüssigkeit gaben 0,988 Grm. Chlorsilber, 0,059 Grm. Schwefel, 0,222 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,1047 Grm. Phosphorsäure.
- II. 0,1882 Grm. Substanz einer zweiten Bereitung gaben 0,253 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0494 Grm. Phosphorsäure und 0,010 Grm. Schwefel.
- III. 0,788 Grm. einer dritten Bereitung von etwas höherem Siedepunct gaben 2,041 Grm. Chlorsilber, 1,001 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,068 Grm. Phosphorsäure und 0,130 Grm. Schwefel, der noch Phosphor enthielt.
- IV. 0,254 Grm. der Flüssigkeit wurden in anderer Weise analysirt. Sie wurde nämlich in ein Fläschchen, welches reducirtes Kupfer enthielt, gebracht, dieses verkorkt, bis der Geruch der Flüssigkeit ganz verschwunden war. Die Masse wurde nun mit heissem Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt. Das Chlor war zum grossen Theil in der mit Salpetersäure behandelten Masse enthalten, wie ich vermuthe, in der Form von Kupferchlorür; es fand deshalb nothwendig ein Verlust statt. Doch erhielt ich 0,6265 Grm. Chlorsilber, entsprechend 60,84 pC. Chlor. Ich erhielt ferner 0,451 Grm. schwefelsauren Baryt.
- V. 0,4175 Grm. wurden auf ähnliche Art analysirt, nur nahm

ich Eisen statt Kupfer; es war nothwendig, bei der Zersetzung Wärme anzuwenden. Ich erhielt 0,521 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,031 Grm. Schwefel.

Diese Analysen geben auf 100 Theile berechnet :

| | Aeq. | berechnet | gefunden | | | | |
|----------|------|-----------|----------|------|--------|------|------|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| Phosphor | 1 | 11,70 | 12,3 | 11,7 | } 37,8 | " | " |
| Schwefel | 4 | 23,40 | 23,8 | 23,8 | | 24,5 | 24,6 |
| Chlor | 5 | 64,90 | 64,7 | " | 63,9 | " | " |

Diese Resultate stimmen hinlänglich mit der Formel : $\text{P S}_4\text{Cl}_5$ überein. Für die rationelle Formel der flüssigen Verbindung lassen sich verschiedene Ansichten annehmen. Man kann dieselbe als eine Doppelverbindung der Chloride von Schwefel und Phosphor betrachten — $\text{P Cl}_3, 2 (\text{S}_2 \text{ Cl})$. Die Einwirkung, welche Wasser auf die Substanz äußert, nähert sie indessen den Verbindungen des Phosphors mit 5 Atomen eines Salzbildners, von welchen 2 Atome leicht durch Schwefel oder Sauerstoff vertretbar sind. Wir können die Verbindung daher als $\text{P Cl}_3 \text{ S}_2 + 2 (\text{S Cl})$ betrachten, oder endlich als eine directe Verbindung von Phosphorchlorid mit 4 Atomen Schwefel. Ich ziehe letztere Ansicht vor und nenne daher die neue Verbindung Phosphor-Schwefelchlorid. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Entdeckung Kremer's *), daß schweflige Säure sich direct mit Phosphorchlorid vereinigt und zwei Verbindungen erzeugt, deren jede durch die Einwirkung des Wassers in schweflige Säure, Phosphorsäure und Salzsäure zerlegt wird. Die Formeln dieser Verbindungen sind : $\text{P Cl}_5, 2 \text{ SO}_2$ und $\text{P Cl}_5, 3 \text{ SO}_2$. Rose's schwefelsaures Phosphorchlorid ist eine noch zu wenig bekannte Verbindung, als daß man irgend welche Schlüsse aus ihr ziehen dürfte.

Um mich zu versichern, ob noch etwa eine andere Verbindung aus der untersuchten Flüssigkeit erhalten werden könnte,

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 297.

habe ich einen Theil derselben längere Zeit einer 100° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt und die hierbei übergehende klare gelbe Flüssigkeit, welche scheinbar mit der früher untersuchten identisch war, analysirt.

0,385 Grm. gaben 1,020 Grm. Chlorsilber, entsprechend 65,35 pC. Chlor, ein Resultat, welches hinlänglich die Identität dieser Flüssigkeit mit dem oben beschriebenen Phosphor-Schwefelchlorid beweist.

Durch die Güte der Hrn. Watts und Russell bin ich im Stande, eine Bestimmung der Dampfdichte des Phosphor-Schwefelchlorids hinzuzufügen.

| | |
|---|----------------|
| Gewicht des Glasballons mit Luft bei 14°,5 C. | |
| und 29,64 Zoll Barometer | 944,10 Grs. |
| Gewicht des Glasballons mit Dampf bei 203° C. | |
| und 29,87 Zoll Barometer | 951,60 „ |
| Inhalt des Glasballons | 29,15 C. Zoll. |
| Rückbleibende Luft bei 13° u. 29,77 Zoll Bar. | 9,82 „ „ |

Die Dampfdichte berechnet sich hieraus zu 5,5. Wenn wir nun annehmen, daß 6 Vol. Phosphorchlorid-Dampf und 4 Vol. Schwefeldampf sich ohne Condensation vereinigten, so erhalten wir die Dampfdichte 5,552.

Krystallinische Verbindung.

Ich habe zu Anfang mitgetheilt, daß das bei Darstellung von Schwefelphosphorchlorid zuerst übergehende Destillat beim Erkalten Krystalle absetzt. Dieselben erscheinen häufig erst nach Verlauf einiger Stunden oder selbst Tage. In solchen Fällen sind sie gewöhnlich vollkommen durchsichtig und gut ausgebildet und besitzen die Form von zwei achtseitigen Pyramiden. Diese Krystalle enthalten unzweifelhaft zuweilen Phosphorchlorid; gegen Wasser verhalten sie sich ähnlich, wie die vorhergehende Verbindung.

I. 0,2945 Grm. wohlausgebildete Krystalle wurden abgetrocknet und eine Zeit lang einem trocknen Luftstrom ausgesetzt.

Bei der Analyse gaben sie hierauf 0,964 Grm. Chlorsilber und 0,110 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,1945 Grm. einer anderen Krystallisation, ebenfalls wohl-
ausgebildete gleichförmige Krystalle, gaben 0,6415 Grm.
Chlorsilber und 0,058 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

| | I. | II. |
|------------------------|------|------|
| Phosphor (Unterschied) | 14,1 | 14,6 |
| Chlor | 80,7 | 81,3 |
| Schwefel | 5,2 | 4,1. |

Das Verhältniß zwischen Chlor und Phosphor ist offenbar wie 1 : 5 Aeq. (80,7 : 14,6 Procenten).

Ich kann kaum annehmen, daß diese Krystalle etwas anderes sind als Phosphorchlorid, verunreinigt mit einer geringen Menge des Schwefelphosphorchlorids ($\text{P Cl}_3 \text{ S}_4$), das sich nicht leicht entfernen liefs. In anderen Analysen, in welchen weniger gut ausgebildete Krystalle untersucht wurden, habe ich indessen einen gröfseren Schwefelgehalt gefunden, in einem Falle 16,6 pC. Ich mufs daher entweder glauben, daß eine krystallinische Verbindung von Schwefel mit Phosphorchlorid existirt, oder daß das Schwefel-Phosphorchlorid eine grofse Neigung besitzt, dem Phosphorchlorid anzuhängen.

Ueber die wasserfreie Salpetersäure; von *Sainte-Claire Deville* *).

Die Geschichte der Salpetersäure und die Beschreibung ihrer Eigenschaften finden sich in allen Lehrbüchern der Chemie verzeichnet. Es wäre daher überflüssig, an diesem Orte darüber

*) Annal. Chim. Phys. [3] XXVIII, 241.

zu sprechen. Man weiß, daß die meisten Versuche den wirksamen Bestandtheil des Scheidewassers zu isoliren, mit dieser Flüssigkeit selbst angestellt wurden, indem man dieselbe immer mehr, unter Anwendung der durch andere Processe bekannten Methoden, zu concentriren versuchte. Die schönen Untersuchungen von Pelouze haben uns Mittel an die Hand gegeben, durch welche wir jetzt mit Leichtigkeit das Salpetersäurehydrat so rein wie möglich darzustellen im Stande sind : denn Jedermann konnte bemerken, daß das reinste Salpetersäurehydrat eine freiwillige Zersetzung erleidet, bis der unzersetzte Antheil weit mehr Wasser enthält, als die ursprüngliche Säure. Man hat daher bis jetzt daran verzweifelt, diese Säure vollständig von ihrem letzten Aequivalent Wasser zu befreien, dadurch, daß man sie mit den am stärksten wasseranziehenden Substanzen in Berührung brächte, oder was dasselbe ist, man glaubte, daß die Salpetersäure eine stärkere Verwandtschaft zu Wasser habe, als z. B. die Phosphorsäure. Diese Annahme scheint mir indessen noch nicht erwiesen zu seyn. Ich hätte sehr gewünscht, diese Verhältnisse näher ermitteln zu können, aber die reine Phosphorsäure ist schwieriger zu erhalten, als man gewöhnlich glaubt. Die durch Verbrennen von Phosphor in trockner Luft, z. B. mittelst des Apparates von Delalande erhaltene Säure ist stets durch Phosphor oder durch phosphorige Säure verunreinigt. Ich habe gefunden, daß die schönsten käuflichen Präparate und auch die, welche ich mir selbst mit der größten Sorgfalt dargestellt habe, nicht frei davon sind. Man bedarf daher einer besseren Methode. Ich beabsichtige zu diesem Zweck ein geeignetes phosphorsaures Metalloxyd durch Hitze zu zersetzen, nöthigenfalls in einem Strom von Chlorgas. Die Beobachtungen über das Verhalten der Salpetersäure beim Erhitzen lassen mich hoffen, daß man sie durch Einwirkung der möglichst concentrirten Salpetersäure auf reine Phosphorsäure erhalten werde.

Wäre die Existenz der wasserfreien Salpetersäure nicht fast von allen Chemikern für sehr unwahrscheinlich gehalten worden, so würde man sie gewiß durch irgend eine bekannte Reaction aus einem der wasserfreien Salze dieser Säure mit einem Metalloxyd darzustellen versucht haben. Andere Untersuchungen, welche dem Gegenstand dieser Abhandlung fremd sind, haben mich zu der Vermuthung geführt, daß man hierdurch zu interessanten Resultaten gelangen werde: natürlich wählte ich eines der am leichtesten in wasserfreiem Zustande zu erhaltenden salpetersauren Salze, welche hierbei auch keine theilweise Zersetzung erfahren. Das salpetersaure Silberoxyd enthält kein Krystallisationswasser; einen kleinen Säureüberschuß, der nur schwierig zu vermeiden ist, verliert es leicht bei 128° . Bei 130° erleidet das salpetersaure Silberoxyd keine Veränderung, wenn es rein ist; ist es aber mit salpetersaurem Kupferoxyd vermengt, so fängt die Zersetzung beider Salze schon weit unter dieser Temperatur an und man erhält ein unlösliches Pulver, welches alles Kupfer und eine ansehnliche Menge von Silber in der Form von Oxyden enthält. Es scheint dies wenigstens der Fall zu seyn, denn das Ganze löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwicklung. Diese Thatsache steht mit den bekannten Eigenschaften des Silberoxyds in Widerspruch.

Bei gewöhnlicher Temperatur ($8-18^{\circ}$) scheint das Chlor ohne merkliche Einwirkung auf salpetersaures Silberoxyd zu seyn. Eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche, worin salpetersaures Silberoxyd enthalten war, hatte sich nach Verlauf von 8 Tagen nicht merklich gefärbt und das Metallsalz schien keine Aenderung erlitten zu haben. Wenn man aber die Temperatur einige Augenblicke auf 95° erhöht, so entwickelt sich ein intensiv röther Dampf, welcher, auch wenn man zu erwärmen aufhört, fortfährt sich zu entbinden. Ich habe mich versichert, daß eins der Producte dieser Reaction wasserfreie Salpetersäure ist, sowie daß diese Verbindung bei 95° vollständig

zersetzt wird, daß aber die Bildung derselben auch bei einer niedrigeren Temperatur (50 oder 60°) stattfindet, wenn die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds durch Chlor in Folge einer einmaligen Anwendung von Wärme eingeleitet wurde.

Es blieb nur noch übrig, einen Apparat zu ersinnen, mittelst dessen man die Salpetersäure mit einiger Leichtigkeit und in hinreichender Menge darstellen könnte, um sie zu untersuchen. Diese Operation, in der Art, wie ich sie ausführe, ist eine der delicatesten, welche die Chemie kennt. Man begreift dies leicht, da : 1) der zu gewinnende Körper schon bei einer Temperatur, welche kaum den zur Entstehung desselben nöthigen Wärmegrad übersteigt, nicht mehr existirt, da 2) seine Bildung nur äußerst langsam stattfindet und er selbst eine sehr große Spannkraft besitzt, so daß bei Anwendung eines Ueberschusses an Chlor dieses Gas fast sämtliche Säure in Dampfform fortführt; 3) in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit die Salpetersäure stets von einer sauren Flüssigkeit begleitet ist, welche viel davon löst, und wovon sie daher, sobald diese sich condensirt hat, getrennt werden muß; 4) endlich greift die Salpetersäure Kautschuk mit solcher Heftigkeit an, daß ein solcher Verband, wenn man ihn anwenden wollte, nicht eine Stunde hindurch Bestand haben würde. Alle Theile des Apparates müssen daher von Glas verfertigt und durch Anschmelzen vor der Lampe vereinigt seyn. Um alle diese Schwierigkeiten zu überwinden, bin ich bei folgender Vorkehrung stehen geblieben, mittelst deren ich constante Resultate erhalten habe.

Das Chlor ist in einem großen Glasballon mit engem Hals enthalten, welcher 24 Liter faßt; es wird durch Schwefelsäure daraus verdrängt und streicht durch einige Röhren, die mit schwefelsäuregetränktem Asbest gefüllt sind. Das Chlorgas gelangt nun in eine Uförmige Röhre, welche das salpetersaure Silberoxyd enthält; diese taucht in ein mit Wasser und einer, wenige Millimeter hohen Oelschichte gefülltes Gefäß, welches

mittelst einer Spirituslampe, mit constantem Niveau erhitzt wird. Eine zweite Uförmige Röhre folgt der ersten; sie taucht in eine Kältemischung und dient als Condensator; an ihrem tiefsten Punct ist sie mit einem kugelförmigen Reservoir versehen, in welchem sich die flüssigen Producte der Operation ansammeln. Eine dritte, zweimal gebogene Röhre führt das nicht condensirte Gas in einen Liebig'schen Kugelapparat, welcher mit Schwefelsäure gefüllt ist, und aus diesem tritt das Gas in eine kleine Wanne, deren Wasser schwach alkalisch gemacht ist, um das Chlor zurückzuhalten. Ich bemerke ausdrücklich, daß die Röhre mit salpetersaurem Silberoxyd und die Verdichtungsrohre durch Anschmelzen verbunden seyn müssen *).

Wenn alle Theile gut vereinigt sind, läßt man das Chlorgas langsam durchgehen und erwärmt das Wasserbad rasch auf 95°. Der Apparat füllt sich mit einem tief rothen Dampf an und man läßt nun die Temperatur auf 55 oder 60° sinken, wobei sie constant erhalten wird. Man bedient sich einer Kältemischung von Eis und Salz, welche die Temperatur des Verdichtungsapparates auf — 21° bringt, obwohl der Absatz von Säure schon bei höherer Temperatur stattfindet. Wenn nämlich eine reichliche Entwicklung von Säure stattfindet, sieht man dieselbe an allen Theilen des Verdichtungsapparates, welche nicht in die Kältemischung tauchen, krystallisiren. Wenn man aber gut abkühlt, vermeidet man einen Verlust, verursacht durch die den Apparat durchstreichenden Gase.

Man regulirt das Ausfließen der Schwefelsäure, welche das Chlor verdrängt, in der Weise, daß der Verbrauch 2,5 Liter in 24 Stunden beträgt, und die Höhe des Doctes in der Spirituslampe so, daß die Temperatur zwischen 50 und 60° ununterbrochen sich erhält, und läßt den Apparat im Gange, wobei man

*) Der Verfasser giebt in der Originalabhandlung nähere Details über die Construction der einzelnen Apparate.

sich nur darum zu kümmern braucht, die Kältemischung zu erneuern. Man muß einhalten, sobald der Condensator durch Salpetersäure verstopft ist, was durch Kreuzung der Krystalle weit früher geschieht, bevor er gefüllt ist. Man kann alsdann, indem man einige Theile der Wand erwärmt, einen Canal bilden, durch welchen das Gas ausströmen kann.

Wenn die Operation gut im Gange ist, so wird alles Chlor absorbirt und man kann ein der Hälfte des verbrauchten Chlors merklich gleiches Volum an Sauerstoff aufsammeln. Die Salpetersäure scheidet sich in durchsichtigen und vollkommen regelmäßigen Krystallen ab, welche mehr als 1 Centimeter nach jeder Richtung ausgedehnt sind. Hinsichtlich ihres Glanzes und ihrer Durchsichtigkeit lassen sie sich mit den schönsten Bergkrystallen vergleichen. Unter diesen Umständen ist die Menge von flüssiger Säure, welche sich in der kleinen Kugel des Condensators ansammelt, fast gleich Null. Ich habe beobachtet, daß die Bildung der flüssigen Säure und die Menge des entwickelten Sauerstoffs mit einander wechseln. Die Schwefelsäure, welche die Wand der Röhre benetzt, erzeugt durch ihre Verbindung mit dem Dampf der Untersalpetersäure farrenkrautähnliche Krystallbildungen.

Nach beendigter Operation macht man den Verband der Röhren los und gießt die Flüssigkeit von den Krystallen ab. Man bringt hierauf einen trockne Kohlensäure liefernden Apparat an die Verbindung. Alle gefärbten Dämpfe werden aus dem Apparat ausgetrieben und das hindurchstreichende Gas wird allmählig farblos. Man befestigt nun an das Ende des Condensationsapparates ein gewogenes, an beiden Enden ausgezogenes Glasröhrchen. Der Zwischenraum beider Röhren wird mit gedrücktem Asbest angefüllt und das Ganze mit einer Kautschukröhre überzogen. Die Glasröhre wird in einer Kältemischung auf -21° abgekühlt und durch den Apparat in seiner früheren Lage ein neuer Strom von Kohlensäure geleitet, welcher die

Salpetersäure sehr rasch aus dem Verdichtungsgefäß in die erkaltete Vorlage überführt, woselbst sie sich in sehr schönen und glänzenden Krystallen absetzt. Wenn man es für geeignet hält, schließt man die offenen Enden des Glasröhrchens mittelst des Löthrohrs. Wird diese letzte Operation mit Geschick und Schnelligkeit ausgeführt, so färben die hierbei sich bildenden rothen Dämpfe kaum die Luft in der Glasröhre. Außerdem giebt die Gewichtszunahme, da kein Theil des Apparates sich trennte, die Menge der eingebrachten Substanz an.

Die Salpetersäure setzt sich, wie ich angeführt habe, in großen schönen Krystallen ab, deren Form ein gerades Prisma mit rhombischer Basis oder daraus abgeleitet ist. Die größten Proben stellten 4seitige Prismen dar, mit Winkeln von nahezu 60° und 120° . Die anderen, kleineren sind durch Abstumpfung aus den vorhergehenden entstandene sechsseitige Prismen. Diese Substanz läßt sich nicht genauer bestimmen, da man dieselbe nicht aus der Röhre herausnehmen kann, ohne sie augenblicklich zu zerstören. Aus demselben Grunde lassen sich auch die anderen physikalischen Eigenschaften nur sehr mangelhaft angeben. Taucht man eine, an einem Ende offene Glasröhre mit Salpetersäure in Wasser, welches einer allmählig steigenden Temperatur ausgesetzt wird, so sieht man die Krystalle zwischen 29° und 30° schmelzen und die Flüssigkeit fängt zwischen 45° und 50° zu kochen an. Gleichzeitig färbt sich die Luft, wodurch sich eine theilweise Zersetzung zu erkennen giebt; denn diese Färbung bleibt bestehen, auch wenn man die Glasröhre in eine Kältemischung taucht, wodurch die Salpetersäure von Neuem in schönen Krystallen erstarrt.

Die mit Salpetersäure gefüllten Glasröhren haben sich in einem nicht sehr hellen Zimmer, dessen Temperatur 8° nicht überstieg, ohne Veränderung über einen Monat lang erhalten; die Krystalle schmolzen hierauf, ohne bekannte Ursache, und zerbrachen mit Explosion ihren Behälter. Eine während einiger

Stunden der Aprilsonne bei einer Temperatur von 25° ausgesetzte Röhre wurde nicht zerstört; nur ein Theil der Säure schmolz; etwas später explodirte auch diese. Sehr reine Proben, welche Hr. Dumas in der Academie des Sciences zu zeigen die Güte hatte, haben durch eine Reise von 100 Lieues nicht gelitten, explodirten aber nach mehrtägiger Aufbewahrung in einem warmen Zimmer. Die Salpetersäure ist daher eine Substanz, welche man vorsichtig behandeln muß. Nach dem, was ich beobachtet habe, scheint es fast, daß sie sich von selbst mit der Zeit zersetzt, in welche Verhältnisse man sie auch bringen mag.

Wasser vereinigt sich mit Salpetersäure unter Wärmeentbindung, ohne Gasentwicklung; es findet eine einfache Auflösung statt.

Trocknes Ammoniak zersetzt die Salpetersäure sehr rasch; es entstehen Dämpfe von Untersalpetersäure und ein weißes Salz, welches ganz oder fast ganz aus salpetersaurem Ammoniak besteht.

Wenn indessen Säure und Alkali äußerst langsam zusammen kommen, so findet keine Entwicklung von rothen Dämpfen statt; vielleicht verbindet sich das Ammoniak in diesem Falle einfach mit der wasserfreien Salpetersäure.

Die Analyse der Salpetersäure ist nicht ohne Schwierigkeiten; sie wird mittelst metallischen Kupfers, nach einem von dem gewöhnlichen wenig abweichenden Verfahren ausgeführt.

Die Verbrennungsröhre ist an beiden Enden offen und bis zu zwei Drittel mit Kupferdrehspähnen angefüllt. Das Kupfer wird fest zusammengedrückt, so daß das Ende der Schicht einen Widerstand leistet. Man bringt nun das Glasröhrchen vorsichtig ein und bedeckt es mit feinertheiltem Kupfer; hierauf folgt ein Glasstab, dessen nach dem Röhrchen gerichtetes Ende breitgedrückt ist und welcher zuerst mit feinertheiltem Kupfer, hierauf mit doppeltkohlensaurem Natron umgeben ist. Die Röhre

wird durch einen Stopfen geschlossen, durch welchen der Glasstab sich leicht hin und her bewegen läßt; das Ganze wird mit einem kegelförmigen Kautschukrohr umgeben, welches hermetisch schließt, aber doch dem Glasstab die zum Zerschneiden des Glasröhrchens nöthige Bewegung erlaubt. Bei dem Auspumpen wird der Glasstab leicht in Folge der Elasticität des Kautschuks eingedrückt und würde, wenn man ihn nicht befestigte, das Glasröhrchen zerbrechen. Es versteht sich, daß die Kupferdrehspähne zum Rothglühen und das feine Kupfer zur dunkeln Glühhitze gebracht wird, bevor man das Röhrchen zerbricht. Die Ausführung ist sehr schwer zu leiten; erleichtert wird sie durch Anwendung von etwas feuchtem doppeltkohlensaurem Natron. Es schlägt sich in diesem Falle um das Röhrchen etwas Wasser nieder und die Salpetersäure, welche sich später damit verbindet, nimmt hierdurch an Flüchtigkeit ab.

Die zur Analyse bestimmten Proben müssen mit der größten Sorgfalt ausgewählt seyn; man muß sie unter dem Mikroskop untersuchen und verwerfen, sobald sie die geringste Spur von Flüssigkeit oder selbst schlecht ausgebildete Krystalle enthalten. Ohne diese Vorsicht findet man stets zu wenig Stickstoff.

Ich erhielt folgende Resultate :

I. 0,547 Grm. Salpetersäure gaben 116 CC. feuchten Stickstoff bei 5°,2 C. und 757 MM. Barometer (corrigirt).

II. 0,8793 Grm. Salpetersäure gaben 187,5 CC. feuchten Stickstoff bei 7° und 744 MM. Barometer.

| | Aeq. | berechnet | gefunden | |
|------------|------|-----------|----------|--------|
| | | | I. | II. |
| Stickstoff | 1 | 25,9 | 25,9 | 25,4 |
| Sauerstoff | 5 | 74,1 | 74,1 | 74,6 |
| | | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

III. In einen kleinen Trichter mit ausgezogener und geschlossener Spitze wurde ein kleiner Asbestpfropf und darüber Silberoxyd und Wasser gebracht. Die Spitze eines Glas-

röhrchens mit 0,3563 Grm. Salpetersäure wurde nun über dem Wasser abgebrochen, so daß die Säure sich langsam löste und mit einer gewissen Menge Silberoxyd sich verband. Nach dem Abbrechen der ausgezogenen Spitze des Trichters filtrirte die Lösung durch den Asbest. Das Gläschen und der Trichter wurden sorgfältig ausgewaschen und die Flüssigkeit durch Salzsäure gefällt. Ich erhielt 0,935 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen :

| | Aeq. | berechnet | gefunden |
|---------------|------|-------------|------------|
| Salpetersäure | 1 | 31,8 | 32 |
| Silberoxyd | 1 | 68,2 | 68 |
| | | <hr/> 100,0 | <hr/> 100. |

IV. Das auf dem Trichter gebliebene Silberoxyd war in verdünnter Salpetersäure vollständig löslich; der mit schwacher Säure ausgewaschene Asbest gab hierauf an Ammoniak Nichts ab; die analysirte Substanz enthielt also kein Chlor.

V. Ein 0,4782 Grm. Salpetersäure enthaltendes Glasröhrchen wurde unter schwach ammoniakalischem Wasser geöffnet. Die Flüssigkeit füllte das Röhrchen *vollständig* an. Die Lösung wurde mit *reinem* Barythydrat behandelt, hierauf ein Strom von Kohlensäure eingeleitet und abgedampft. Es bildeten sich octaëdrische Krystalle von salpetersaurem Baryt, die nach dem Trocknen bei 170° 1,136 Grm. wogen und 1,016 Grm. schwefelsauren Baryt gaben. Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung :

| | berechnet | gefunden |
|-----------------|-------------|--------------|
| NO ₅ | 41,7 | 41,8 |
| BaO | 58,3 | 58,2 |
| | <hr/> 100,0 | <hr/> 100,0. |

Alle diese Resultate führen uns dahin, daß die Zusammensetzung und die Sättigungscapacität der analysirten Substanz mit den der wasserfreien Salpetersäure zukommenden Zahlen übereinkommen, oder daß dieselbe ist :

| | |
|----------------|-----------|
| N | 14 |
| O ₂ | 40 |
| | <hr/> 54. |

Die in dieser Abhandlung erwähnten Thatsachen werden, wie ich hoffe, nicht vereinzelt bleiben; die Untersuchung der Einwirkung des Chlors und der unterchlorigen Säure auf die Silber- und Quecksilbersalze organischer Säuren sowohl, als auch anorganischer Säuren, verspricht interessante Resultate. Ich habe einige Arbeiten in dieser Richtung unternommen und werde dieselben in Kurzem als Fortsetzung dieser ersten Abhandlung veröffentlichen.

Ueber die Zusammensetzung des Mesitilols; von A. Cahours.

(Briefliche Mittheilung an Dr. A. W. Hofmann).

Ihre Untersuchungen über Mesitilol *) haben zu der Formel: $C_{12}H_{12}$ für diese Verbindung geführt, für welche Kane zuerst C_8H_4 annahm, eine Formel, welche, in Folge meiner Bestimmung der Dampfdichte, später in $C_{12}H_8$ umgeändert wurde.

Am Schlusse Ihrer Abhandlung bemerken Sie, dafs alle bis jetzt hinsichtlich des Mesitilols beobachteten Thatsachen mit der neuen Formel in vollkommener Uebereinstimmung stehen, mit Ausnahme meiner Dampfdichtebestimmung, und Sie lassen es unentschieden, ob das specifische Gewicht des Mesitiloldampfes ähnlichen Unregelmäßigkeiten unterworfen sey, wie sie bei der Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure beobachtet wurden,

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 121.

oder ob das Molecul des Mesitilols 6 Vol. Dampf liefere — ein ungewöhnliches Verdichtungsverhältniss, welches den Unterschied in den Eigenschaften dieses Körpers von denen des Cumols erklären würde, das, wie die anderen Kohlenwasserstoffe, 4 Vol. Dampf liefert.

Bei der Darstellung des Mesitilols zur Bestimmung seiner Dampfdichte, welche in einer verhältnissmässig frühen Periode geschah, hatte ich so genau wie möglich die Angaben von Kane befolgt, nach welchen dieser Körper bei 135° siedet. Ich habe seitdem gefunden, was Sie auch beobachtet haben, dass der Siedepunct des Mesitilols viel höher liegt und deshalb die Bestimmungen mit einem durch wiederholte Rectificationen und endliche Destillation über wasserfreier Phosphorsäure sorgfältig gereinigtem Producte wiederholt. Es siedete gleichmässig zwischen 162 und 164° und gab bei der Analyse genau die Zusammensetzung des Mesitilols.

In zwei Bestimmungen, welche bei Temperaturen von 74 und 88° über dem Siedepunct des Kohlenwasserstoffs angestellt wurden, erhielt ich folgende Zahlen :

| | I. | II. |
|--|---------------|---------------|
| Temperatur der Luft | 17° | 20° |
| Temperatur des Dampfes | 236° | 250° |
| Gewichtsüberschuss des Ballons | 0,396 Grm. | 0,478 Grm. |
| Rauminhalt des Ballons | 216 CC. | 275 CC. |
| Barometer | 0,760 M. | 0,763 M. |
| Rückständige Luft | 0 | 1 |
| | $D = 4,345$ | 4,282. |

Die theoretische Dampfdichte des Mesitilols, wenn man annimmt, dass dieser Körper 4 Vol. Dampf liefert, ist 4,146. Daher ist die Formel desselben: $C_{12}H_{12}$, wie sie aus Ihren Versuchen sich ableitet, welche durch die Untersuchungen Maule's *) über Nitromesidin noch bestätigt worden.

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 137.

Kleber und Stärkmehl im Waizen; von Herrn Geheimen Hofrath *Rau* in Heidelberg.

Hermstädt's Versuche über den Einfluß verschiedener Düngestoffe auf die Zusammensetzung des Getreides, zuerst bekannt gemacht in den Wägelin'schen Annalen der Landwirthschaft XIX, 41 und XXII, 1, haben fortwährend grofse Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die bedeutende Mühe, welche diese Versuche erforderten, hielt bisher von ihrer Wiederholung ab, und so lange diese fehlte, glaubte man sich vermuthlich nicht berechtigt, die Ergebnisse, wie sie Hermstädt mittheilte, in Zweifel zu ziehen. Dieselben sind daher in viele Werke übergegangen und noch kürzlich von Knapp in seine Schrift: die Nahrungsmittel, 1848, aufgenommen worden. Indefs hat Schloßberger ein Bedenken gegen die den Waizen betreffenden Zahlenangaben ausgesprochen, theils weil die Verschiedenheit zwischen den auf verschiedene Weise gedüngten Waizenkörnern auffallend grofs erscheint, theils weil der angegebene Klebergehalt der in den Düngestoffen enthaltenen Stickstoffmenge nicht verhältnismäfsig ist. Der Verf. dieser Zeilen hat schon 1829 in André's ökonomischen Neuigkeiten, S. 710, einen ähnlichen Zweifel veröffentlicht und eine Berichtigung versucht, die er noch jetzt für begründet halten mufs.

Hermstädt nahm bei seinen vielen Beschäftigungen vermuthlich oft jüngere Gehülfen an, deren Thätigkeit er nicht gehörig überwachen konnte, und daher liefen in seinen Druckschriften manche Nachlässigkeiten mit unter. Wer in der letzten Ausgabe seiner Technologie die Beschreibung des Jacquardstuhles gelesen und mit der Abbildung verglichen hat, wird überzeugt seyn, dafs H. dieselbe weder selbst verfaßt, noch auch nur durchgesehen haben kann. Geht man hiervon aus und unterwirft man die Zahlen, die H. zuerst über den Waizen, sodann

in dem zweiten Aufsatze über die anderen Halmfrüchte gegeben hat, einer genauen Prüfung, so kommt man leicht auf die Vermuthung, dafs, ganz abgesehen von der Art, wie die Versuche angestellt und beobachtet worden seyn mögen, in ihrer Aufzeichnung ein Versehen begangen worden ist, welches freilich Hermbstädt selbst nicht bemerkt haben kann, weil er in späteren Schriften jene Zahlen unverändert mitgetheilt hat.

Wir übergehen die übrigen Bestandtheile und halten uns blofs an die beiden wichtigsten. In 5000 Gewichtstheilen Weizen sollen gewesen seyn :

| Kleber | Stärkmehl | Düngemittel |
|----------------------|-----------------|--------------|
| 1755 = 35,1 pC. | 1995 = 39,9 pC. | Menschenharn |
| 1712 = 34,24 „ | 2065 = 41,3 „ | Rindsblut |
| 1697 = 33,94 „ | 2072 = 41,45 „ | Menschenkoth |
| 1645 = 32,9 „ | 2140 = 42,8 „ | Schaafmist |
| 1644 = 32,85 „ | 2121 = 42,42 „ | Ziegenmist |
| 684 = 13,68 „ | 3082 = 61,64 „ | Pferdemist |
| 610 = 12,2 „ | 3159 = 63,18 „ | Taubenmist |
| 598 = 11,96 „ | 3117 = 62,34 „ | Kuhmist |
| 480 = 9,6 „ | 3297 = 65,94 „ | Pflanzenerde |
| 460 = 9,2 „ | 3333 = 66,66 „ | nichts |
| Durchschn. 22,57 pC. | 52,26 pC. | |

Die Abweichungen zwischen den ersten und letzten Zahlen sind so grofs, dafs man sie kaum für wahr halten kann. Sollte es in einem Körper, der doch gleiches Aussehen und überhaupt gleiche äufsere Erscheinungen zeigt, wie das Korn oder das Mehl, einen Unterschied im Gehalte des Hauptbestandtheils geben können wie 39,9 und 66,6, und eines anderen beträchtlichen Bestandtheils wie 9,2 und 35,1? Auch deuten alle anderen Erfahrungen darauf hin, dafs die Gränzen minder weit sind. In Schwittau's Düngerversuchen war der Klebergehalt des Weizens 25,2—14, das Stärkmehl 57—65 pC. Nach Boussin-

gault betragen Kleber und Eiweiss im Waizen 18,2—26,5 pC., nach Peligot ist bei 14 Waizensorten der Kleber zwischen 6 und 19, das Stärkmehl 55—66,7 pC., und Krocker hat das letztere im Waizenmehl zu 65,2—66 pC. bestimmt. Auch nach Hermstädt's eigenen Versuchen ist bei anderen Getreidearten die Ungleichheit viel geringer, denn seine Angaben für die Anwendung der nämlichen Düngung wie oben zeigen nur folgende Gränzen :

| | Kleber | Stärkmehl |
|--------|-------------|----------------|
| Roggen | 8,6 —12 pC. | 50,2 —56,2 pC. |
| Gerste | 2,8 —5,9 „ | 59,58—62,24 „ |
| Haber | 1,94—5 „ | 53,16—59,98 „ |

Müssen wir nun nach diesen Betrachtungen an den obigen Angaben irre werden, so zeigt der Blick auf dieselben den Weg zu ihrer Berichtigung. Es ist höchst unerwartet und sonderbar, daß zwischen 1644 und 684 alle Mittelglieder fehlen, daß es z. B. keinen Waizen von 800, 1000 oder 1200 Theilen Stärkmehl in 5000 Theilen Waizenkörnern geben soll, während doch zwischen dem Ziegen- und Pferdemist kein so großer Unterschied besteht. Man hätte diesen Umstand gewiß längst bemerkt, wenn man die Tabelle Hermstädt's nach dem abnehmenden Betrage des Klebers geordnet hätte. Es liegt daher die Vermuthung eines Schreibfehlers nahe. Wahrscheinlich ist bei dem Kleber durchgehends die Ziffer der Tausende, die Eins, zu streichen und dafür dem Stärkmehl zuzusetzen, so daß also bei der Düngung mit Menschenharn 755 Kleber und 2995 Stärkmehl, d. h. 15,1 und 59,9 pC. herauskommen. Es wird demnach die Tabelle ungefähr wie die verdorbene Lesart eines alten Schriftstellers verbessert, und unwahrscheinlich ist eine solche Uebereilung beim Abschreiben der Zahlenergebnisse eben nicht. Nach dieser Abänderung stellen sich dieselben so :

| Düngung mit | Kleber | Stärkmehl |
|--------------|----------|-----------|
| Menschenharn | 15,1 pC. | 55,9 pC. |
| Rindsblut | 14,2 „ | 61,3 „ |
| Menschenkoth | 13,9 „ | 61,4 „ |
| Pferdemist | 13,6 „ | 61,6 „ |
| Schaafmist | 12,9 „ | 62,3 „ |
| Ziegenmist | 12,8 „ | 62,4 „ |
| Taubenmist | 12,2 „ | 63,1 „ |
| Kuhmist | 11,9 „ | 62,3 „ |
| Pflanzenerde | 11,6 „ | 65,9 „ |
| ohne Düngung | 9,2 „ | 66,6 „ |
| Durchschnitt | 12,77 | 62,76. |

Hier fällt zwar der geringe Klebergehalt des mit Tauben-
koth gedüngten Waizens auf, da doch jener Stoff nach Bouss-
singault in trockenem Zustande 9 pC. Stickstoff enthält, allein
in den ursprünglichen Angaben Hermbstädt's ohne die Be-
richtigung ist das Zurückbleiben des Taubenmistes noch weit
stärker, auch verdient bemerkt zu werden, daß H. jedes Beet
im *Herbste* mit 25 Pfd. ganz trockener Düngermasse versah
und im März Sommerwaizen säete. Taubenkoth zersetzt sich
bekanntlich sehr schnell und vermuthlich war derselbe zur Zeit
der Aussaat schon bedeutend verändert und hatte seinen Stick-
stoff größtentheils eingebüßt. Die vorstehenden abgeänderten
Zahlen lassen die Hauptsache, nämlich den Zusammenhang des
Klebergehaltes mit dem Stickstoffgehalte der Düngemittel, eben
so bestimmt hervortreten, als die ursprünglichen und stimmen
mit den anderen Erfahrungen gut überein.

Notiz über den Rückstand von der Auflösung des Roheisens.

Prof. Schafhäütl hat die Beobachtung gemacht, daß der bei der Auflösung von grauem Roheisen in Salzsäure bleibende kohlige Rückstand, nach der völligen Ausziehung mit der Säure und nach dem Auswaschen mit Wasser, beim Uebergießen mit Ammoniak lebhaft Wasserstoffgas entwickelt *). Hr. J. Hull hat dieses sonderbare Verhalten vollkommen bestätigt gefunden. Nach seinen Versuchen aber hat es einen rein mechanischen Grund. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas ist nämlich in der porösen Kohle mechanisch eingeschlossen enthalten und wird nicht bloß durch Ammoniak, sondern auch beim Erhitzen des Rückstandes mit reinem Wasser daraus entwickelt. Daß es durch Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird, rührt wahrscheinlich daher, daß das Ammoniak durch Auflösung des in der Kohle enthaltenen ölförmigen Kohlenwasserstoffs die kohlige Masse sogleich vollständig benetzt und durchdringt.

W.

Notiz über die Zusammensetzung des Styracins; von A. Strecker.

Ich habe vor Kurzem **), gestützt auf Versuche des Hrn. Toel, die Ansicht aufgestellt, daß das *Styracin* eine Verbindung von *Zimmtsäure* mit dem *Alkohol der Zimmtsäure* (Styron) sey. Alle von Hrn. Toel angeführten Thatsachen und die

*) Gmelin's Handbuch III, 205.

**) Diese Annal. Bd. LXX, S. 11.

Analysen der verschiedenen Producte stimmen mit den von mir dafür aufgestellten Formeln gut überein, mit Ausnahme jedoch der Analysen des Styracins, welche, zum Theil wenigstens, sich besser der Formel von Toel anschließen. Um über diesen Punkt Aufschluß zu erhalten, habe ich mir Styracin dargestellt und dasselbe durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Aether in vollkommen reinem Zustande erhalten. Es besaß alle Eigenschaften, welche Hr. Toel dem reinen Styracin zuschreibt.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde es mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gab dabei :

- I. 0,2946 Grm. Styracin 0,8800 Grm. Kohlensäure und 0,1615 Grm. Wasser.
- II. 0,2750 Grm. Styracin 0,8205 Grm. Kohlensäure und 0,1500 Grm. Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen, übereinstimmend mit der Formel $C_{36} H_{16} O_4$:

| | Aeq. | berechnet | | gefunden | |
|-------------|------|------------|----------------|----------|-------|
| | | | | I. | II. |
| Kohlenstoff | 36 | 216 | 81,82 | 81,47 | 81,37 |
| Wasserstoff | 16 | 16 | 6,06 | 6,09 | 6,06 |
| Sauerstoff | 4 | 32 | 12,12 | " | " |
| | | <u>264</u> | <u>100,00.</u> | | |

Der geringe Verlust an Kohlenstoff liefs sich bei der Verbrennung eines so kohlereichen Körpers, wenn man nicht Sauerstoff dazu anwandte, erwarten; es galt indessen vorzugsweise um genaue Bestimmung des Wasserstoffgehalts, welcher nach der Formel $C_{30} H_{14} O_3 = 6,42$ pC. betragen müßte. Ich glaube, daß man hiernach die Formel $C_{36} H_{16} O_4$ für das Styracin als festgestellt betrachten darf.

Einige Verbrennungsversuche mit chlorsaurem Kali; von Prof. Dr. *August Vogel*, jun.

Das chlorsaure Kali giebt bekanntlich durch seine Geneigtheit, mit brennbaren Körpern zu detoniren, die mannichfachste Gelegenheit zu brillanten Versuchen, welche sich vorzüglich zu Vorlesungen der Experimentalchemie eignen. Den schon bekannten füge ich einige neue hinzu, durch welche die oxydirende Wirkung des chlorsauren Kali's in auffallender Weise gezeigt werden kann.

Eine kleine Quantität chlorsauren Kali's wird in ein Kelchglas gebracht und mit Terpentinöl übergossen. Setzt man nun einige Tropfen concentrirte englische Schwefelsäure hinzu, so entzündet sich das Terpentinöl plötzlich und brennt mit einer hoch lodernden stark russenden Flamme. Es ist zweckmässig, das Glas, in welchem der Versuch vorgenommen wird, vor dem Zusatz von Schwefelsäure auf einen Teller oder in eine Porcellanschale zu stellen, indem der kohlige Rückstand den Rand des Glases rasch übersteigt. Die Selbstentzündung des Terpentinöls in diesem Versuche geht weit schneller von statten, als wenn statt dessen Weingeist angewendet wird, ein Versuch, der schon in einigen Lehrbüchern angegeben ist *).

Auch andere ätherische Oele, wie z. B. Anisöl, Bergamotöl u. a. auf diese Weise mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure in Berührung gebracht, entzünden sich, jedoch nicht mit der Heftigkeit, wie es beim Terpentinöl der Fall ist.

Noch schneller als Weingeist entzündet sich auf diese Weise der Schwefeläther.

Uebergießt man chlorsaures Kali mit Schwefelkohle und setzt Schwefelsäure hinzu, so entsteht ebenfalls eine Entzündung,

*) S. Schumann, chemisches Laboratorium S. 133.

wobei aber die Flüssigkeit stark umherspritzt und deshalb dieser Versuch am besten auf einem Heerde ausgeführt wird.

Das auffallendste Beispiel von Entzündung durch chlorsaures Kali endlich geben die fetten Oele, welche für sich durch eine Flamme ohne bedeutende Temperaturerhöhung nicht entzündbar sind.

Mandelöl oder auch gewöhnliches Brennöl mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure in Berührung gebracht, bilden schnell eine verkohlte Masse, aus welcher eine leuchtende Flamme herausschlägt. Hat man diese fetten Oele vorher in einer Porcellanschale nur schwach erwärmt, so geht die Verbrennung vollständiger und noch rascher vor sich.

Zu dem letzteren Verbrennungsversuche ist es am besten nur so viel Oel zu nehmen, dafs die auf dem Boden des Glases befindliche Schichte chlorsauren Kali's gerade davon bedeckt wird.

Ueber Benutzung des Leuchtgasas bei chemischen Versuchen;

von *D. O. B. Kuhn*, Prof. d. th. Ch. in Leipzig.

Die Anwendung des Lichtgasas zur Beschaffung der Hitze bei chemischen Versuchen liegt zwar sehr nahe, besonders an Orten, wo Lichtgasbereitungsanstalten zur Strassenbeleuchtung eingerichtet sind; aber mir ist eine Notiz, dafs in chemischen Laboratorien eine solche Anwendung gemacht worden wäre, nicht vorgekommen. Daher erlaube ich mir eine Mittheilung über einige Versuche, die ich in dieser Beziehung angestellt habe und die der längstprojectirten Einführung dieser Heizmethode in mein Laboratorium vorausgehen mufsten.

Die Anwendbarkeit einer einzelnen Flamme zu Löthrohrversuchen liegt so offen am Tage, dafs darüber nichts weiter erwähnt zu werden braucht.

In einer Flamme, welche aus vier im Quadrat stehenden Löchern ausströmendes Leuchtgas giebt, lassen sich schon beträchtliche Tiegel von Porcellan und Platin *mindestens* ebenso rasch und ebenso stark in's Glühen versetzen und darin erhalten, wie durch eine gewöhnliche s. g. Berzelius'sche Weingeist-

lampe. Man könnte, wie leicht zu übersehen ist, auch ringförmige Brenner mit 6, 8 und mehr Oeffnungen in Anwendung ziehen.

Soeben habe ich nun mit meinem Assistenten, Herrn H. Hirzel aus Zürich, auch die Anwendbarkeit dieser Erhitzung bei s. g. Elementaranalysen organischer Körper geprüft. Den erforderlichen Apparat hat der Inspector der hiesigen Gasanstalt, Herr Ed. Below, mit solcher Einsicht darstellen lassen und bei den Probeversuchen mich mit solcher Zuvorkommenheit und Liberalität unterstützt, daß ich den hier sich kund gebenden wissenschaftlichen Sinn rühmend anerkennen muß, da ohne dieses Glück mir es nicht möglich gewesen wäre, den schon lange gehegten Gedanken hinsichtlich seiner Ausführbarkeit einer Prüfung zu unterwerfen.

Eine Reihe von 12 bis 15 vierlöcherigen Brennern, deren jeder mit einem Hahne abzuschließen ist, diente eine gewöhnliche Glasröhre in geeigneter Weise und mehr als ausreichendem Grade zu erhitzen, um die vollständige Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs mittelst Kupferoxyds und in einem gehörig regulirten Sauerstoffstrome zu bewirken. Nicht bloß fiel das Resultat des Versuchs völlig befriedigend aus, sondern es war auch der Versuch selbst durch die Nettigkeit, Bequemlichkeit, Sicherheit der Feuerung höchst anziehend und interessant. Hierzu kommt noch die große Wohlfeilheit des Versuchs; denn das dabei verbrannte Gas kam etwa auf $\frac{1}{10}$ Thaler zu stehen, wozu freilich noch die Zinsen des Anlagekapitals für den Apparat zu rechnen sind; letzteres aber kann bis jetzt noch nicht genau angegeben werden, dürfte aber nicht so hoch sich belaufen, daß man befürchten müsse, es käme der einzelne Versuch bedeutend theurer zu stehen, als wenn dabei mit Holzkohlen gefeuert würde, wogegen man die oben angegebenen Vorzüge sehr wohl in Anschlag zu bringen hätte. Wohlfeiler als Weingeistfeuerung ist die mit Gas ohne Widerrede.

Ich kann daher diese neue Art der Feuerung allen Chemikern auf das Beste empfehlen und brauche ihnen gegenüber die Vorkehrungen nicht weiter anzugeben, welche nothwendig sind, um das leicht sich einstellende Berufen der zu erhitzenen Gegenstände zu verhindern. Januar 1850 *).

*) Ist in England in allen Laboratorien bereits eingeführt. d. R.

| Säuren. | durch n. | Verbindungen, welche aus sauren Salzen durch Elimination von 4 Aeq. Wasser entstehen. | |
|--|-----------------------------------|---|--|
| | | Imide. | Anilimide oder Anile. |
| Kohlensäure . . . C O ₂ . | r CO. | Cyansäure H N, 2 CO. | Anilocyansäure (Carbanil) C ₁₂ H ₅ N, 2 CO. |
| Schwefelkohlenstoff C S ₂ . | | Schwefelcyanwasser- stoffsäure H N, 2 CS. | |
| Oxalsäure . . . H, C ₂ O ₄ . | C ₂ O ₂ . | | |
| Ameisensäure . . H, C ₂ H O ₄ . | | | |
| Essigsäure . . . H, C ₄ H ₃ O ₄ . | | | |
| Metacetonsäure . H, C ₆ H ₅ O ₄ . | | | |
| Buttersäure . . . H, C ₈ H ₇ O ₄ . | | | |
| Valeriansäure . . H, C ₁₀ H ₉ O ₄ . | | | |
| Capronsäure . . . H, C ₁₂ H ₁₁ O ₄ . | | | |
| Benzoësäure . . . H, C ₁₄ H ₃ O ₄ . | | Benzimid H N, 2 C ₁₄ H ₃ O ₂ . | |
| Cuminsäure . . . H, C ₂₀ H ₁₁ O ₄ . | | | |
| Zimmtsäure . . . H, C ₁₈ H ₇ O ₄ . | | | |
| Anisinsäure . . . H, C ₁₆ H ₇ O ₆ . | | | |
| Bernsteinsäure . . H, C ₄ H ₂ O ₄ . | 4H ₂ O ₂ . | Succinimid H N, 2 C ₄ H ₂ O ₂ . | Succinanil C ₁₂ H ₅ N, 2 C ₄ H ₂ O ₂ . |
| Korksäure . . . H, C ₈ H ₆ O ₄ . | 8H ₂ O ₂ . | | |
| Phtalsäure . . . H, C ₈ H ₂ O ₄ . | 8H ₂ O ₂ . | Phtalimid H N, 2 C ₈ H ₂ O ₂ . | Phtalanil C ₁₂ H ₅ N, 2 C ₈ H ₂ O ₂ . |
| Camphorsäure . . H, C ₁₀ H ₇ O ₄ . | 10H ₂ O ₂ . | Camphorimid H N, 2 C ₁₀ H ₇ O ₂ . | Camphoranil C ₁₂ H ₅ N, 2 C ₁₀ H ₇ O ₂ . |
| Schwefelsäure . . H, SO ₄ . | SO ₂ . | | |

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIV. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen
Basen *);

von Dr. A. W. Hofmann.

(Gelesen vor der Royal Society of London, 17. Januar 1850).

VIII.

Constitution dieser Körper, Verhalten des Anilins und Ammoniaks zu den Bromüren des Methyls, Aethyls und Amyls.

Die geringe Anzahl elementarer Stoffe, welche in den endlosen Bildungen der organischen Natur thätig sind, führte die chemischen Forscher seit langer Zeit zu Speculationen über die Art und Weise, wie die Bestandtheile in den Verbindungen dieser Gattung geordnet sind. Das Bedürfniss, in solche Betrachtungen einzugehen, machte sich mehr und mehr geltend in dem Maasse, als die Wissenschaft selber an Umfang gewann und besonders fühlbar wurde es, seit die Entdeckung *isomerer* Körper uns mit Fällen bekannt gemacht hat, in welchen *Quantität* allein zur Erklärung verschiedener *Qualität* nicht mehr ausreichte. Eine Reihe von Ansichten über die Constitution der

*) Hinsichtlich der früheren, zu dieser Reihe gehörigen Abhandlungen, verweisen wir auf Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 u. 129; LXX, 129; LXXIII, 180; LXXIV, 1 u. 33.

organischen Verbindungen, ist im Laufe der Zeit aufgetaucht, in welchen die verschiedensten Thatsachen als Ausgangspunkte gewählt wurden. Niemand wird läugnen wollen, daß viele dieser Theorien, auf dem Fittige der Phantasie dahineilend, den Boden des Factischen häufig verlassen haben — aber auf der andern Seite wird man zugestehen müssen, daß der Fortschritt der Chemie, durch die Erwerbung im Sinne dieser besonderen Anschauungsweisen aufgefundener Thatsachen, wesentlich beschleunigt worden ist. Im Gebiete der organischen Chemie insbesondere haben sich die meisten dieser Ansichten allmählig in einer Theorie geeinigt, welche der Wissenschaft von unbe-rechenbarem Vorthell gewesen ist. Das Licht, welches sich über dem Chaos gesammelter Thatsachen zu verbreiten beginnt, verdanken wir der Theorie der zusammengesetzten Radicale, selbst wenn diese Radicale, deren Mehrzahl dem Reich der Hypothese angehört, sich niemals sollten darstellen lassen.

Unter den verschiedenen Classen organischer Substanzen ist vielleicht keine, welche die Chemiker so vielfach unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen bemüht gewesen sind, als die Gruppe der Verbindungen, welche man als organische Basen bezeichnet — eine zahlreiche Gruppe, ausgezeichnet durch die Mannigfaltigkeit ihrer Herkunft, deren Glieder einerseits direct aus dem Thierreiche und Pflanzenreiche stammen, andererseits durch eine Reihe von Umbildungsprocessen aus den Händen des Chemikers hervorgehen.

Die sehr bestimmt hervortretende Analogie aller dieser Körper mit dem Ammoniak, welches seinerseits wieder das Verhalten der Metalloxyde so unverkennbar nachahmt, konnte nicht fehlen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen, bald nachdem sich den ersten von Sertürner entdeckten Basen, zahlreiche neue Glieder derselben Gattung — natürliche und künstliche — angereiht hatten. Auch sind die organischen Basen seither niemals von dem Ammoniak getrennt

worden, nur über die Art der Beziehung, welche zwischen den Alkaloiden und dem Prototypen Ammoniak obwaltet, hat man sich bis jetzt nicht einigen können.

Unter den Theorien, welche über die organischen Basen aufgestellt worden sind, treten zwei von besonderer Bedeutung hervor, welche sich als die Ammoniak- und als die Amid-Theorie bezeichnen lassen. Die erstere rührt von Berzelius *) her, während die letztere Liebig **) angehört. Berzelius vertheidigt die Präexistenz des Ammoniaks in den organischen Basen; sie müssen seiner Ansicht nach als zusammengesetzte Ammoniake betrachtet werden, in denen sich mannigfache Paaringe, welche Kohlenstoff und Wasserstoff und selbst Sauerstoff und Schwefel enthalten können, dem ursprünglichen Ammoniak-kern zugesellt haben, ohne die fundamentalen Eigenschaften desselben wesentlich zu beeinträchtigen. Diese Ansicht stützt sich vorzugsweise auf die Verbindungsverhältnisse der organischen Basen mit Säuren, die in jeder Beziehung denen des Ammoniaks gleichen und auf die Beobachtung, daß gewisse organische Substanzen durch directe Aufnahme von Ammoniak in Alkaloide (Thiosinnamin, Furfurin, Amarin) übergehen, welche sich den in der Natur vorkommenden, in jeder Beziehung, an die Seite stellen.

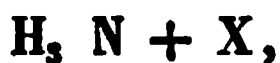
Liebig spricht sich gegen die Meinung aus, daß das Ammoniak in den organischen Basen als solches präexistirt. Zu der Zeit, in welcher dieser Forscher über die Alkaloide schrieb, waren die Chemiker eifrigst mit dem Studium der Amide beschäftigt, deren Prototype, das Oxamid, kurz vorher von Dumas entdeckt worden war. Diese Verbindungen, sämmtlich neutral, stammen von dem Ammoniak durch den

*) Lehrbuch Bd. V, S. 15.

**) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Wöhler und Poggen-dorff Bd. I. S. 699, Artikel organische Basen.

Austritt eines Aequivalentes Wasserstoff, welches denselben durch den Sauerstoff oder das Chlor gewisser Substanzen entzogen wird (Bildung des Oxamids und Benzamids), während eine hypothetische Verbindung, das Amid $H_2 N$, sich mit der nach Abgabe von Sauerstoff oder Chlor übrigbleibenden Körpergruppe (Radical) vereinigt. Die Bildung der organischen Basen glaubte Liebig auf eine ähnliche Weise ableiten zu müssen, nämlich durch die Einwirkung electropositiver Oxyde, unter deren Einfluss das Ammoniak zu Amid reducirt würde, welches sich mit dem Radical dieses Oxyds verbinde.

In einfachen Formeln ausgedrückt, liesse sich die Berzelius'sche Theorie durch :



die Liebig'sche Ansicht durch die Formel :



darstellen, worin X eine beliebige organische Verbindung, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und möglicher Weise auch Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält, während Y ein organisches Oxyd oder Chlorid etc. — 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor etc. bezeichnet.

Gegen beide Theorien sind Einwürfe erhoben worden und die Ansichten der Chemiker über diesen Gegenstand sind getheilt geblieben. Liebig, dessen Forschungen sich mittlerweile einem andern Gebiete zugewandt hatten, ist in seinen Schriften kaum mehr auf diese Frage zurückgekommen, allein Berzelius hat häufig in seinem Jahresbericht sowohl, als auch in den verschiedenen Ausgaben seines Lehrbuchs, Gelegenheit genommen, seine Ansicht durch geschickte Interpretation aller neuen Thatsachen zu vertheidigen, welche der Fortschritt der Wissenschaft ihm von Jahr zu Jahr zur Disposition stellte. Das Gewicht seiner Autorität konnte in diesem Falle nicht ohne Geltung bleiben, und es kann nicht geleugnet werden, dass die Chemiker sich mehr und mehr seiner Anschauungsweise zuge-

wendet haben. Die Untersuchungen namentlich über die Abkömmlinge des Ammoniaks und der organischen Basen, welche die letzten Jahre gebracht haben, scheinen der Berzelius'schen Ansicht neue Stützen zu liefern.

Diese Untersuchungen zeigten, daß die Elimination des Wasserstoffs aus dem Ammoniak sich keineswegs auf 1 Aeq. beschränkt; das oxalsaure Ammoniak, welches, wasserfrei gedacht, durch den Austritt von 1 Aeq. Wasser in Oxamid übergeht, verwandelt sich, wenn ihm aller Wasserstoff in der Form von Wasser entzogen wird, in Cyan (Oxalonitril); ähnliche Veränderungen erleiden die sauren Ammoniaksalze, welche unter dem Einfluß der Wärme in zwei neue Reihen von Verbindungen übergehen, die sich von dem ursprünglichen Salze durch einen Mindergehalt von 2 oder 4 Aeq. Wasser unterscheiden.

Die Darstellung verschiedener Körpergruppen aus den organischen Basen, welche sich den aus den Ammoniaksalzen abgeleiteten Verbindungen in jeder Weise analog verhalten, konnte nicht verfehlen die Meinung zu kräftigen, daß die Basen wirklich Ammoniak als solches enthalten. Diese Ansicht hat in der That eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Fällen für sich, wie ich dies gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin *), weitläufig erörtert habe. In der angeführten Arbeit ist eine Zusammenstellung aller dieser Thatsachen gegeben.

Der Verfolg dieser Untersuchungen hat indessen zu Ergebnissen geführt, welche sich mit der Berzelius'schen Theorie kaum vereinigen lassen. In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung **) habe ich zu zeigen gesucht, daß die Beweiskraft, welche man diesen Forschungen beigelegt hat, sich bei einer weiter ausgedehnten Vergleichung beträchtlich verringert, indem

*) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 129.

**) Ebendasselbst Bd. LXXIV, S. 39.

sich die Analogie der organischen Basen mit dem Ammoniak gerade in einem Punkte verleugnet, in welchem ein Stüchhalten von dem entscheidendsten Gewicht für die Ammoniaktheorie gewesen wäre.

Auf der andern Seite steht dieses Verhalten nicht nur in völligem Einklang mit der Amidtheorie, sondern war sogar im Sinne dieser letzteren vorauszusehen.

Allein noch viel schlagendere Gründe für die Annahme der Amidtheorie haben sich aus einer höchst wichtigen Untersuchung von Wurtz *) über die Aether der Cyansäure ergeben. Diese Untersuchung hat eine Reihe von Verbindungen realisirt, welche Liebig auf eine wunderbare Weise im Sinne seiner Ansichten über die Natur dieser Klasse von Körpern anticipirt hatte.

Die Fälle, in welchen der Flug theoretischer Speculation dem langsameren Schritte experimentaler Entdeckung vorausgeeilt, sind so selten, daß es mir vergönnt seyn möge, die Worte zu citiren, mit denen Liebig vor mehr als 10 Jahren die Entdeckung der von Wurtz aufgefundenen Basen vorausgesetzt hat.

„Wenn wir im Stande wären“ — sagt Liebig in der Entwicklung seiner Ansichten über die Natur der organischen Basen — „den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von 2 basischen Radicalen zu vertreten durch 1 Aeq. Amid, so würden wir ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt würde also eine Verbindung :



basische Eigenschaften besitzen.“

*) Compt. rend. XXVIII, 223.

Diese Verbindungen, welche Liebig 1839 zur Veranschaulichung seiner Ideen ersann, hat das Jahr 1849 mit allen Eigenschaften, die er ihnen beilegte, zur Wirklichkeit werden sehen. Im Anfang dieses Jahres gelangte Wurtz bei der Untersuchung der Methyl- und Aethylverbindung der Cyansäure zu dem unerwarteten Resultate, daß diese Substanzen unter dem Einflusse der Alkalien sich ähnlich zerlegen, wie die Cyansäure selbst, mit dem einzigen Unterschiede, daß während sich aus der Cyansäure Ammoniak entwickelt, die Zersetzung der gedachten Aetherarten die Bildung methylierter und äthylirter Ammoniake veranlaßt, von genau derselben Zusammensetzung wie sie Liebig angenommen hatte.

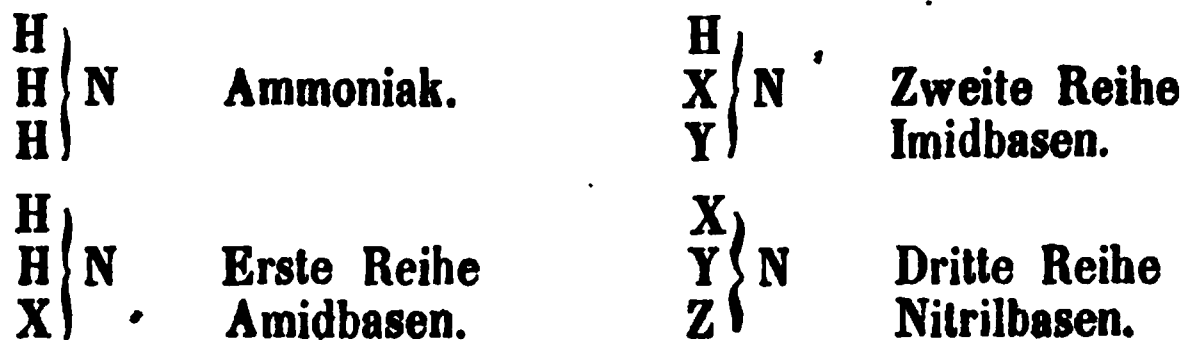
Trotz dieses Triumphes, der kaum glänzender gedacht werden kann, zweifle ich kaum, daß der berühmte Forscher, von welchem diese Ideen ausgegangen sind, im Augenblicke weit entfernt ist sämtliche organische Basen für Amide zu halten. Die Masse Materials, welche seit jener Zeit angehäuft worden ist und welche sich noch täglich vermehrt, mußte diesen Ansichten allmählig eine andere Form verleihen, ohne jedoch ihre Basis zu erschüttern. Eine gute Theorie ist mehr als der zeitliche Ausdruck für den Stand der Wissenschaft, in welcher sämtliche bis zum Augenblick ihres Auftauchens erworbene Thatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zusammengefaßt sind. Sie darf nicht, wie die ephemere Hypothese, vor dem Licht späterer Entdeckungen erbleichen, sondern muß, mit dem Wachsthum der Wissenschaft sich erweiternd, die bekannten Thatsachen noch immer richtig darstellen, obwohl nothgedrungen in einen allgemeineren Ausdruck umgeformt.

Liebig's Ansicht gründete sich auf die Thatsachen, welche man in der Bildung der Amide beobachtet hatte, und war in dieser Beziehung ein Ausdruck des zeitlichen Standes unserer Kenntnisse. Spätere Untersuchungen zeigten, daß sich keineswegs

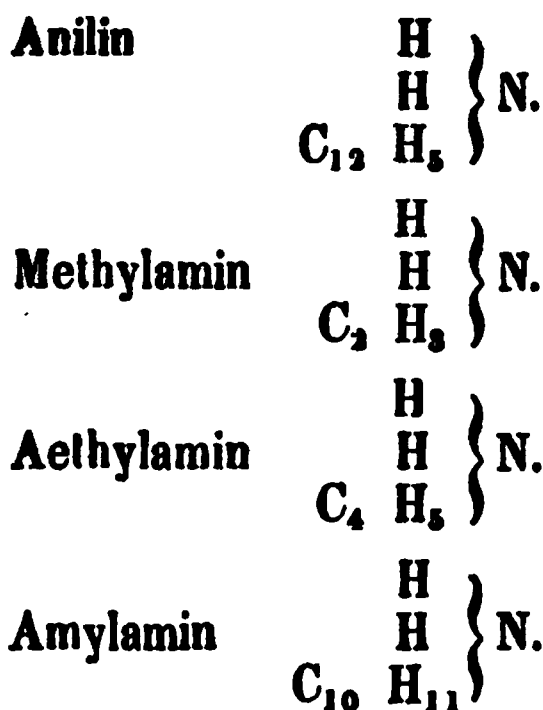
nur 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak eliminiren und vertreten läßt, sondern dafs in ähnlicher Weise 2 Aequivalente und selbst der ganze Wasserstoffgehalt aus dem Ammoniak entfernt und durch andere Atome ersetzt werden kann, wie diefs in der Bildung der Imide und Nitrile der Fall ist.

Die Ideen Liebig's, in der Erweiterung, deren sie natürlich fähig sind und welche durch den Fortschritt der Wissenschaft geboten wird, mußten nothwendig zu einer allgemeinen Auffassung der organischen Basen führen. Die Amide stellten sich nur noch als ein besonderer Fall der Umwandlungen dar, welche das Ammoniak erleiden kann. Es erschien naturgemäß in der Klasse der Alkaloide die den Imiden und Nitrilen entsprechenden Verbindungen aufzusuchen. Mit andern Worten es warf sich die Frage auf, ob die verschiedenen Wasserstoffäquivalente des Ammoniaks, welche, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch Atome vertreten werden können, denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Systems weichen müssen, sich nicht auch durch Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzen ließen, die den alkalischen Character der Mutterbase entweder nicht ändern oder nur leicht modificiren.

War diefs möglich, so mußten sich drei Reihen organischer Basen erhalten lassen, welche aus dem Ammoniak durch Vertretung von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff hervorgehen. In Formeln ausgedrückt würden sich diese Verbindungen in folgender Weise darstellen :



Die erste Gruppe ist zahlreich vertreten. Hierher gehört das Anilin und die von Wurtz entdeckten Basen : Methyl-, Aethyl- und Amylamin :



Basen der zweiten und dritten Gruppe waren bisher nicht beobachtet worden, allein es ist nicht unwahrscheinlich, daß manche der bereits bekannten Alkaloide, über deren Constitution wir eben noch gänzlich im Unklaren sind, bei genauerer Untersuchung sich als Glieder dieser Klassen erweisen dürften. Wie dem aber auch seyn möge, die Versuche, welche ich im Folgenden mittheilen will, zeigen, daß sich Verbindungen dieser Art mit großer Leichtigkeit und in außerordentlicher Mannigfaltigkeit hervorbringen lassen.

Ehe ich indessen ins Einzelne dieser Arbeit übergehe, möge die Verwahrung noch Platz finden, daß ich weit davon entfernt bin, die Constitution sämtlicher organischen Basen in obiges Schema einzwängen zu wollen. Es sind vorzugsweise die flüchtigen Basen, welche sich diesen Formeln anschmiegen, allein auch hier würde es vermessen seyn, die Möglichkeit von Ausnahmen bezweifeln zu wollen. Die Ammoniak- und die Amidtheorien der organischen Basen erscheinen beide in dem einen Punkte mangelhaft, daß sie unter einem einzigen Gesichtspunkte die Glieder einer so ausgedehnten Gruppe zusammenzufassen strebten. Wenn man bedenkt, aus wie mannigfaltigen Quellen diese Körper stammen und wie große Abweichungen sie in ihren physikalischen und selbst in ihren chemischen Eigenschaften darbieten,

so kann man nicht umhin, in ihrer Constitution eine ähnliche Verschiedenheit gelten zu lassen, wie bei den organischen Säuren, deren Gesammtheit Niemand in einer gemeinschaftlichen Theorie wird vereinigen wollen.

Nach einer sorgfältigen Vergleichung der Alkaloide der Chinarinde oder den Basen des Urins mit dem Anilin und Nicotin dürften nur wenige Chemiker geneigt seyn, in diesen verschiedenen Gattungen von Basen eine ähnliche Anordnung der Elemente anzunehmen. In der Constitution der nicht flüchtigen Basen insbesondere dürften sich sehr wechselnde Verhältnisse herausstellen und es ist nicht unwahrscheinlich, daß hier selbst gepaarte Ammoniake im Sinne der Berzelius'schen Auffassungsweise auftreten mögen.

Bei der Anstellung der im Folgenden zu beschreibenden Versuche schien es zweckmäfsig, als Ausgangspunkt statt des Ammoniaks selbst, eine der Basen zu wählen, in welchen bereits ein Wasserstoffäquivalent des ursprünglichen Ammoniakatoms vertreten ist, und auf diesen Stamm weitere Radicale zu pflanzen. Meine früheren Versuche wiesen mich auf das Anilin als sichere Grundlage hin, während sich in dem Radicale der Phenylverbindungen, sowie in den Alkoholradicalen, leicht zu handhabendes Baumaterial zu bieten schien.

Verhalten des Phenylalkohols zu dem Anilin.

Meine Bestrebungen, dem Anilin ein zweites Phenyläquivalent einzuschieben, d. h. die Base



überzuführen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Ich hatte diese Umwandlung durch die Einwirkung des Phenylalkohols auf das Anilin zu bewerkstelligen gesucht :



Das Phenol zeigt aber weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur — die Mischung wurde mehrere Tage lang in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade einer Temperatur von 250° ausgesetzt — die geringste Einwirkung auf das Anilin. Die rückständige Base wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt.

0,3120 Grm. Platinsalz hinterließen 0,1024 Grm. Platin.

| | Versuch | Theorie |
|----------------|---------|---------|
| Platinprocente | 32,82 | 32,98. |

Dieser Versuch müßte, um ganz entscheidend zu seyn, längere Zeit fortgesetzt werden; ich erinnere daran, wie langsam und unvollkommen das Ammoniak unter dem Einfluß des Phenylalkohols in Anilin übergeht.

Die Einwirkung des Phenylchlorids und Phenylbromids ($\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{Cl}$ und $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{Br}$) auf das Anilin schien einen besseren Erfolg zu versprechen, allein die Schwierigkeiten, auf welche ich bei der Darstellung dieser bis jetzt sehr unvollkommen bekannten Verbindung stieß, veranlaßten mich, von einer weiteren Verfolgung der Versuche in dieser Richtung abzustehen.

Ich war glücklicher, als ich die Radicale der gewöhnlichen Alkohole in das Anilin einzuführen versuchte. Die Verbindungen dieser Radicale mit dem Chlor, dem Brom und dem Jod schienen für den fraglichen Zweck am geeignetsten. Ich habe in der That mit allen diesen Körpern gearbeitet, allein die Anwendung der Chlorüre und Jodüre ist mit Nachtheilen verbunden, indem erstere wegen ihrer Flüchtigkeit schwierig zu hand-

haben sind; letztere aber durch die schnelle Zersetzung der sich bildenden Jodwasserstoffsäure den Proceß compliciren. Ich habe mich deshalb vorzugsweise der Bromüre bedient, deren Wirkung hinlänglich scharf und bestimmt ist, um die Anwendung anderer Agentien beinah auszuschließen. Nur in der Methylreihe zog ich das Jodür seiner geringeren Flüchtigkeit halber vor und es stellte sich hierbei eine Verschiedenheit hinsichtlich der Wirkungsweise der Jodverbindungen heraus, welche zu einer genaueren Untersuchung dieses Gegenstandes einladet.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Anilin.

Vermischt man trocknes Bromäthyl mit wasserfreiem Anilin, so beobachtet man in der Kälte keine Veränderung; allein beim gelinden Erwärmen in einem Apparate, welcher das verflüchtigte Bromäthyl dem Anilin zurückführt, erfolgte eine lebhafte Reaction. Die Flüssigkeit erhält sich einige Zeit in freiwilligem Sieden und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen. Läßt man die Mischung der beiden Körper einige Stunden lang bei der gewöhnlichen Temperatur stehen, so erhält man viel schärfer ausgebildete Krystalle als beim Erkalten der erwärmten Flüssigkeit. In beiden Fällen nimmt die Mischung eine gelblich braune Farbe an, auch die Krystalle sind schwach gelb gefärbt. Ihre Zusammensetzung wechselt je nach den Verhältnissen, in welchen das Bromäthyl mit dem Anilin gemischt worden war, hatte man einen Ueberschuß von Anilin angewendet, so sind sie prismatisch und bestehen aus einem bromwasserstoffsäuren Anilin. Sie wurden durch die Analyse identificirt.

0,0486 Grm. Krystalle gaben 0,0525 Grm. Bromsilber.

| | Theorie | Versuch |
|--|---------|---------|
| Bromprocente im bromwasserstoffsäuren Anilin | 45,97 | 45,88. |

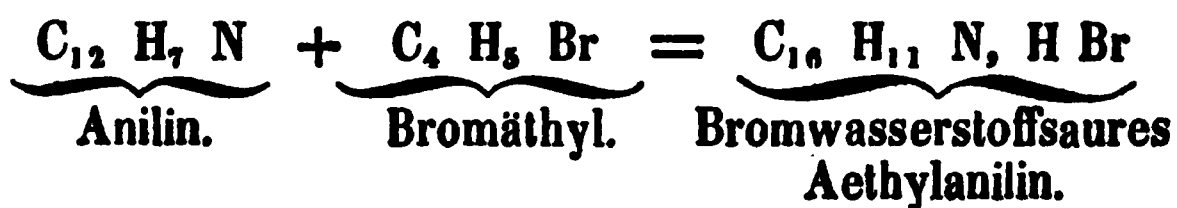
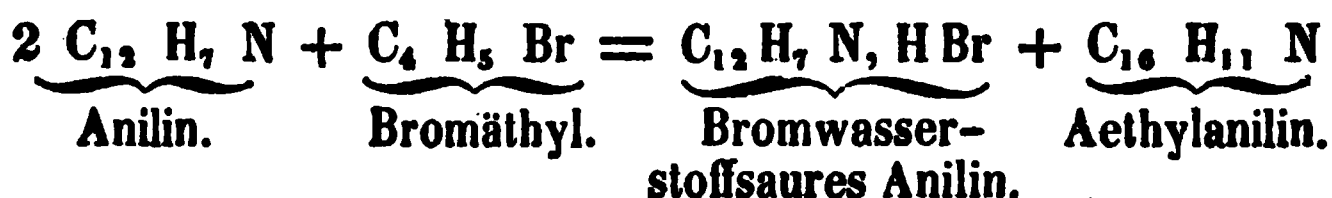
Herrschte dagegen das Bromäthyl vor, so sind die Krystalle flache vierseitige Tafeln, in der Regel von sehr beträchtlicher Größe. Verschiedene Analysen, deren Details weiter

unten mitgetheilt sind, characterisirten sie als das bromwasserstoffsäure Salz einer neuen Base *), welche nach der Formel :



zusammengesetzt ist, sich mithin als Anilin erweist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl, oder als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl und 1 weiteres Aeq. durch Aethyl vertreten ist. Dieselbe Base, entweder allein oder mit Anilin gemischt, ist in der Mutterlauge der oben erwähnten Krystalle von bromwasserstoffsäurem Anilin enthalten, während die Flüssigkeit, aus welcher sich das Salz der neuen Base abgesetzt hat — besonders im Fall nicht viel Anilin angewendet wurde, und die Mischung einige Zeit gestanden hat — aus beinahe reinem Bromäthyl besteht, das nur eine kleine Menge des neuen bromwasserstoffsäuren Salzes in Auflösung hält.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Anilin und die Bildung der neuen basischen Verbindung, für welche ich den Namen Aethylanilin oder Aethylophenylamin vorschlage, wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht :



Aethylanilin.

Die Base (*Aethylophenylamin*) läßt sich leicht im Zustande der Reinheit erhalten, indem man die Lösung des bromwasser-

*) Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß sich je nach der Zusammensetzung der Mischung häufige Gemenge beider bromwasserstoffsäuren Salze absetzen.

stoffsäuren Salzes mit concentrirter Kalilauge versetzt. Sie begiebt sich alsbald in Gestalt eines braunen Oeles auf die Oberfläche, von wo sie mittelst der Pipette abgehoben wird. Nach dem Trocknen mittelst Kalihydrat und Rectificiren stellt sie eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von hohem Brechungsvermögen dar, welche sich aber an der Luft und selbst nur im Lichte wieder rasch bräunt. Das Aethylanilin hat die Eigenschaften der öligen Basen im Allgemeinen. Von dem Anilin unterscheidet es sich durch einen etwas verschiedenen Geruch, dessen Wahrnehmung jedoch einer wohlerfahrenen Nase bedarf, durch einen höheren Siedepunkt und ein etwas geringeres spec. Gewicht. Das Aethylanilin siedet vom Platin aus constant bei 204° , während der Siedepunkt des Anilins 182° ist; das spec. Gewicht der Aethylbase ist $0,954^{\circ}$ bei 18° , das des Anilins wurde bei 16° zu 1,020 gefunden. Das Aethylanilin zeigt nicht die charakteristische Reaction mit unterchlorigsaurem Kalk, welche dem Anilin angehört. Seine Säurelösung färbt Tannenholz und Hollundermark gelb, obwohl weniger intensiv als Anilin; trockne Chromsäure entzündet die Base wie das Anilin.

Beim Verbrennen dieses Körpers mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

- I. 0,2566 Grm. Oel gaben 0,7470 Grm. Kohlensäure *).
- II. 0,3048 Grm. Oel gaben 0,8850 Grm. Kohlensäure und 0,2544 Grm. Wasser.

| | In 100 Theilen : | |
|-------------|------------------|-------|
| | I. | II. |
| Kohlenstoff | 79,39 | 79,19 |
| Wasserstoff | — | 9,27. |

Die Formel :



verlangt die folgenden Werthe :

*) Der Wasserstoff ging verloren.

| | Theorie | | Mittel der Versuche |
|---------------------|---------|---------|---------------------|
| 16 Aeq. Kohlenstoff | 96 | 79,33 | 79,28 |
| 11 „ Wasserstoff | 11 | 9,09 | 9,27 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | 11,58 | — |
| 1 „ Aethylanilin | 121 | 100,00. | |

Die Salze des Aethylanilins sind in hohem Grade löslich, besonders im Wasser; ich bin nicht im Stande gewesen ein einziges aus wässriger Lösung in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten. Aus Alkohol dagegen, worin sie weniger löslich sind, krystallisiren verschiedene Salze mit großer Leichtigkeit. Das chlorwasserstoffsäure und oxalsäure Aethylanilin krystallisiren in strahligen Massen, wenn man ihre Lösungen beinahe bis zur Trockene verdampft. Schwefelsäures und salpetersäures Aethylanilin sind bis jetzt noch nicht in fester Form erhalten worden.

Bromwasserstoffsäures Aethylanilin.

Das bromwasserstoffsäure Salz, im Wasser außerordentlich löslich, krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen der Alkoholösung in prachtvollen Tafeln von beträchtlicher Größe und untadelhafter Schönheit. In einer spätern Mittheilung hoffe ich die Messung dieser Krystalle mittheilen zu können.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes hat folgende Resultate gegeben :

- I. 0,6412 Grm. bromwasserstoffsäures Salz gaben 0,5956 Grm. Bromsilber.
- II. 0,5553 Grm. bromwasserstoffsäures Salz gaben 0,5216 Grm. Bromsilber.

| Procente Bromwasserstoffsäure | |
|-------------------------------|--------|
| I. | II. |
| 40,01 | 40,47. |

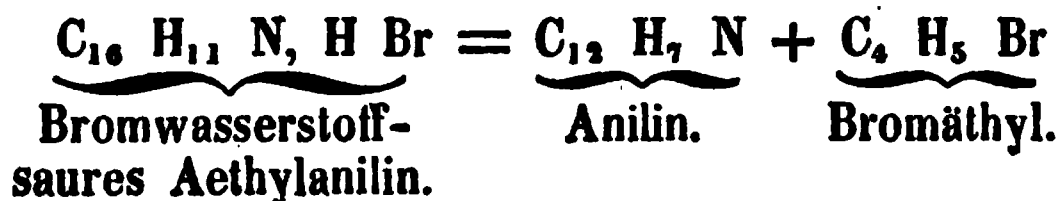
Die Formel :



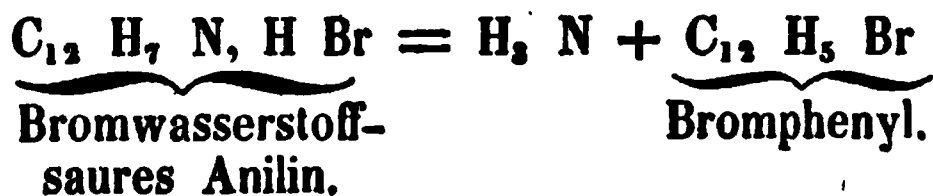
entspricht folgenden Werthen :

| | Theorie | | Mittel der Versuche |
|--|---------|---------|---------------------|
| 1 Aeq. Aethylanilin | 121 | 59,91 | — |
| 1 „ Bromwasserstoffsäure | 81 | 40,09 | 40,24 |
| 1 „ bromwasserstoffsaures Aethylanilin | 202 | 100,00. | |

Das bromwasserstoffsaure Aethylanilin sublimirt beim gelinden Erwärmen, wie das entsprechende Anilinsalz in schönen Nadeln. Der Einwirkung einer rasch steigenden Hitze ausgesetzt, erleidet es eine bemerkenswerthe Umbildung. Es verwandelt sich nämlich wieder in Anilin und Bromäthyl zurück; versetzt man das flüssige Destillationsproduct mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Anilin auf, während das Bromäthyl als schweres Oel zu Boden sinkt.



Vergeblich habe ich das bromwasserstoffsaure Anilin nach der Gleichung :



zu spalten versucht; selbst beim raschen Erhitzen sublimirt dieses Salz unverändert.

Aethylanilin – Platinchlorid.

Ich habe die Formel des Aethylanilins weiter durch die Analyse der Platin-Doppelverbindung zu verificiren gesucht. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Anilinsalz durch seine außerordentliche Löslichkeit. Auf Zusatz von sehr concentrirtem Platinchlorid zu gesättigter Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylanilin, scheidet sich das Platinsalz in Gestalt eines tieforangegelben Oeles ab, welches, häufig erst nach einem halben Tage, krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung

mäßig verdünnter Lösungen krystallisirt das Salz nach Verlauf einiger Stunden in prächtigen, oft zolllangen Nadeln. Seiner außerordentlichen Löslichkeit im Wasser und Alkohol halber, muß es mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen werden, in welcher der letztere vorherrscht. Es kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,3550 Grm. Platinsalz gaben 0,3275 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser.

0,1812 Grm. Platinsalz gaben 0,0545 Grm. Platin.

Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

| | Theorie | | Versuch |
|---------------------|---------|---------|---------|
| 16 Aeq. Kohlenstoff | 96,00 | 29,34 | 29,24 |
| 12 „ Wasserstoff | 12,00 | 3,66 | 3,83 |
| 1 „ Stickstoff | 14,00 | 4,29 | — |
| 3 „ Chlor | 106,50 | 32,55 | — |
| 1 „ Platin | 98,68 | 30,16 | 30,07 |
| 1 „ Platinsalz | 326,18 | 100,00. | |

Goldchlorid und Quecksilberchlorid schlagen in einer Lösung von Aethylanilin gelbe Oele nieder, welche sich rasch zersetzen.

Von den Zersetzungsproducten des Aethylanilins weiß ich bis jetzt sehr wenig, obwohl sie keineswegs ohne theoretisches Interesse zu seyn scheinen.

Die Einwirkung des Broms veranlaßt die Bildung zweier krystallinischen Verbindungen, von denen die eine noch basisch, die andere aber indifferent ist. Die letztere scheint dem Tribromanilin zu entsprechen. Noch keine dieser Verbindungen habe ich bis jetzt analysirt.

Leitet man Cyangas in eine Alkohollösung von Aethylanilin, so setzen sich nach einiger Zeit kurze gelbe Prismen ab,

welche offenbar Cyanäthylanilin Cy, $C_{10}H_{11}N$ sind, entsprechend dem Cyananilin und Cyancumidin *). Die Cyanbase löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak als mehrlartiger Niederschlag gefällt. Das chlorwasserstoffsäure Salz dieser Base ist, wie das entsprechende Cyananilinsalz, sehr wenig löslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Es wird in schönen Krystallen erhalten, wenn man die verdünnte Schwefelsäurelösung mit starker Salzsäure vermischt. Das Cyanäthylanilin bildet wie das Cyananilin ein sehr lösliches Platindoppelsalz.

Auch über das Verhalten des Aethylanilins gegen Chlorcyan habe ich einige qualitative Versuche angestellt. Dieses Gas wird mit Begierde und unter Wärmeentwicklung absorbirt. Beim Erkalten erstarrt die mit Chlorcyan behandelte Base zu einer harzartigen Masse, welche das chlorwasserstoffsäure Salz einer neuen Base, gemischt mit einem indifferenten Oele enthält. Das aus dem salzsauren Salze abgeschiedene Alkaloid erweist sich als ein flüchtiges Oel, während das in der entsprechenden Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin gebildete Melanilin krystallinisch und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Aus einer Mischung von Aethylanilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoffgas; allein es scheidet sich nichts krystallinisches aus der Mischung ab.

Phosgengas wirkt mit grosser Energie auf das Aethylanilin ein, neben dem chlorwasserstoffsäuren Salze bildet sich ein indifferentes Oel. Da sämtliche Verbindungen noch nicht analysirt sind, so enthalte ich mich für den Augenblick jeder weiteren Bemerkung.

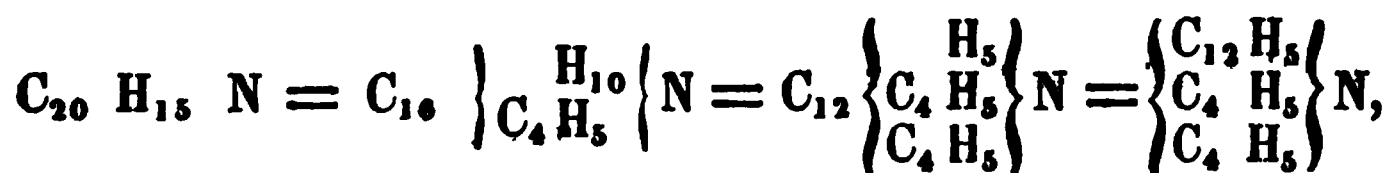
*) Diese Annalen Bd. LXVI, S. 129.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylanilin.

Die Erscheinungen, welche die Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylanilin darbietet, gleichen denen, welche man in der entsprechenden Behandlung des Anilins beobachtet. Die Reaction ist nur weniger energisch, d. h. ein zweites Wasserstoffäquivalent im Anilin läßt sich weniger leicht entfernen und ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur verfließen vier bis fünf Tage, ehe die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Ihre Bildung wird durch Anwendung einer mäßigen Wärme wesentlich beschleunigt.

Die in der Darstellung des Aethylanilins gewonnene Erfahrung gebot die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Bromäthyl, um die Bildung einer einzigen Verbindung zu erzielen. Die Mischung färbte sich lichtgelb und alsdann allmählig braun. Nach Verlauf von fünf Tagen setzten sich vierseitige Tafeln ab, von beträchtlicher Grösse und bemerkenswerther Schönheit. Die Mutterlauge war gefärbtes Bromäthyl, welches beim Verdampfen eine geringe Menge derselben Krystalle hinterliess.

Die in Frage stehende krystallinische Substanz erwies sich bei der Analyse — deren Details weiter unten folgen — als das bromwasserstoffsäure Salz einer neuen Base von der Formel :



die sich als Aethylanilin betrachten läßt, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, oder als Anilin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Aethyl, oder endlich als Ammoniak, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff, das eine durch Phenyl, die beiden andern durch Aethyl ersetzt sind.

Die Bildung dieses neuen Körpers, für welchen ich den Namen Diäthylanilin oder Diäthylophenylamin vorschlage, bedarf

keiner besonderen Erklärung; sie ist der Erzeugung des Aethylanilins vollkommen analog.

Diäthylanilin (Diäthylophenylamin).

Die Reindarstellung dieser Verbindung gleicht derjenigen der vorhergehenden Base, deren physikalische Eigenschaften durch den Eintritt des neuen Aethyläquivalents ebenfalls nur leicht modificirt worden sind. Das spec. Gewicht wurde bei 18° zu 0,939 gefunden, also eine geringe Abnahme, wenn man es mit dem des Aethylanilins (0,954) vergleicht. Dagegen wurde ein um beinahe 10° höherer Siedepunkt beobachtet. Das Diäthylanilin siedet vollkommen constant bei 213,5°. Diese Base unterscheidet sich von dem Aethylanilin überdies dadurch, daß sie der Luft ausgesetzt, völlig klar und farblos bleibt, gleicht aber diesem Körper in ihrem Verhalten gegen Fichtenholz und Chlorkalklösung.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten:

0,2301 Grm. Oel gaben 0,6814 Grm. Kohlensäure und 0,2118 Grm. Wasser.

Die Formel:



verlangt die folgenden Werthe, welche ich mit den Versuchsprocenten zusammenstelle:

| | Theorie | | Versuch |
|---------------------|---------|---------|---------|
| 20 Aeq. Kohlenstoff | 120 | 80,53 | 80,76 |
| 15 „ Wasserstoff | 15 | 10,06 | 10,22 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | 9,41 | — |
| 1 „ Diäthylanilin | 149 | 100,00. | |

Zur weiteren Bestätigung obiger Formel wurde das bromwasserstoffsäure Salz und die Platindoppelverbindung der Analyse unterworfen.

Bromwasserstoffsäures Diäthylanilin.

Ich erwähnte dieses Salzes als ich von der Bildung der zweiten Base sprach. Es ist außerordentlich löslich und gleicht in jeder Beziehung der entsprechenden Aethylanilinverbindung.

Die Brombestimmung gab folgende Resultate :

0,4277 Grm. Salz gaben 0,3490 Grm. Bromsilber.

Im Folgenden stelle ich die gefundenen Procente Bromwasserstoffsäure mit den theoretischen Werthen der Formel :



ANALYSE.

| | Theorie | | Versuch |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|
| | 149 | 64,78 | — |
| 1 Aeq. Diäthylanilin | 81 | 35,22 | 35,14 |
| 1 „ Bromwasserstoffsäure | 230 | 100,00. | |
| 1 „ bromwasserstoffs. Diäthylanilin | | | |

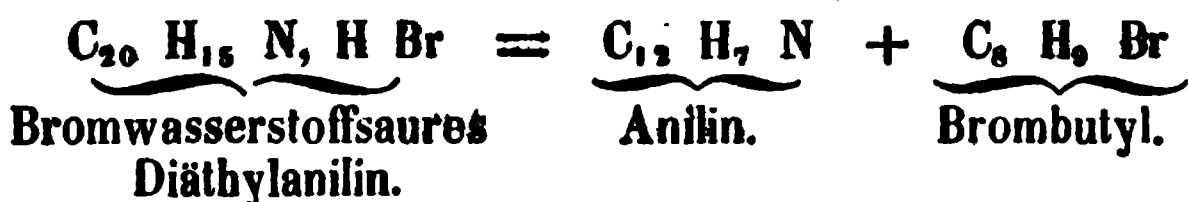
Beim gelinden Erwärmen schmilzt das bromwasserstoffsäure Diäthylanilin und sublimirt wie das entsprechende Anilin- und Aethylanilinsalz. Beim raschen Erhitzen verwandelt es sich seiner ganzen Masse nach in ein farbloses Oel, welches überdestillirt und aus einer Mischung gleicher Aequivalente Bromäthyl und Aethylanilin besteht.

Nur eine kleine Menge des Salzes entgeht dieser Zersetzung und condensirt sich nach vollendeter Operation in Gestalt eines silberglänzenden Krystallnetzes, welches sich an den Wänden der Retorte anlegt.

Bei der Destillation erhalten wir also wieder die Bestandtheile, aus denen sich das Salz ursprünglich bildete und welche sich, wenn man sie längere Zeit in Berührung ließe, wieder in bromwasserstoffsäures Diäthylanilin verwandeln würden. Dieses eigenthümliche Verhalten des bromwasserstoffsäuren — und wahrscheinlich aller Salze der äthylirten Aniline — gestattet uns, die verschiedenen Aethyläquivalente aus dem System in

derselben Weise herauszuziehen, wie sie hineingeschoben wurden.

Im Anfange meiner Bekanntschaft mit dem Diäthylanilin, zu einer Zeit, wo ich bereits wufste, daß sich das bromwasserstoffsäure Aethylanilin durch die Einwirkung der Wärme wieder in Anilin und Bromäthyl verwandelt, gab ich mich für einen Augenblick der Hoffnung hin, das bromwasserstoffsäure Diäthylanilin nach der Gleichung :



sich spalten zu sehen und auf diese Weise eine Brücke von der Aethyl- nach der Butylreihe zu gewinnen. Allein die Verwirklichung dieses Ueberganges ist einem Glücklicheren vorbehalten.

Diäthylanilin - Platinchlorid.

Dieses Salz gleicht der entsprechenden Aethylanilinverbindung. Es scheidet sich auf Zusatz von concentrirtem Platinchlorid zu chlorwasserstoffsäurem Aethylanilin in Form eines braungelben Oeles aus, welches alsbald zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Beim Vermischen mäßig verdünnter Lösungen setzen sich nach einiger Zeit gelbe, kreuzförmig vereinte Krystalle desselben Salzes ab. Es ist viel weniger löslich in Wasser und Alkohol als das Aethylanilinsalz.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

*) I. 0,1715 Grm. Platinsalz gaben 0,2125 Grm. Kohlensäure und 0,0700 Grm. Wasser.

*) II. 0,1848 Grm. Platinsalz gaben 0,0513 Grm. Platin.

*) Analyse I. und II. wurden mit einer aus Alkohol unkrySTALLisirten Probe angestellt.

III. 0,5361 Grm. Platinsalz gaben 0,1476 Grm. Platin.

IV. 0,5550 Grm. Platinsalz gaben 0,1533 Grm. Platin.

| | Versuchsprocente | | | |
|-------------|------------------|-------|-------|--------|
| | I. | II. | III. | IV. |
| Kohlenstoff | 33,78 | — | — | — |
| Wasserstoff | 4,53 | — | — | — |
| Platin | — | 27,76 | 27,53 | 27,62. |

Die Formel :



verlangt die folgenden Werthe, welche ich mit dem Mittel der Versuchszahlen zusammenstelle :

| | Theorie | | Mittel der Versuche |
|---------------------|---------|---------|---------------------|
| | | | |
| 20 Aeq. Kohlenstoff | 120,00 | 33,78 | 33,78 |
| 16 „ Wasserstoff | 16,00 | 4,54 | 4,53 |
| 1 „ Stickstoff | 14,00 | 3,91 | — |
| 3 „ Chlor | 106,50 | 29,99 | — |
| 1 „ Platin | 98,68 | 27,78 | 27,66 |
| 1 „ Platinsalz | 355,18 | 100,00. | |

Die übrigen Salze des Diäthylanilins habe ich nicht genauer untersucht, sie gleichen sehr den entsprechenden Aethylanilinsalzen.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Diäthylanilin.

Wenn uns die vorstehenden Versuche zu dem Schlusse leiten, daß die Basen Anilin, Aethylanilin und Diäthylanilin aus dem Ammoniak entstanden sind, durch den Austritt seines ganzen Wasserstoffgehaltes, welcher theilweise durch Phenyl theilweise durch Aethyl vertreten ist, so scheint hiermit die Möglichkeit einer weiteren Einwirkung des Bromäthyls auf das Diäthylanilin beinahe ausgeschlossen. Allein es würde ein völliges Abkommen von dem Wege inductiver Forschung gewesen seyn, hätte ich mich nicht bestrebt diese Frage durch directe Versuche zu erledigen.

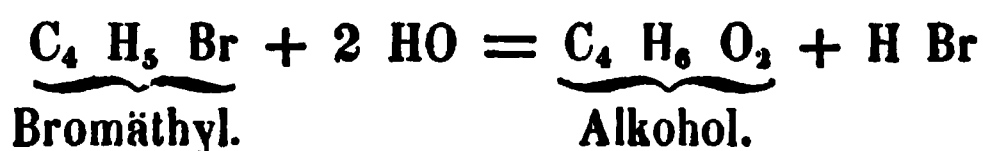
Zu diesem Ende wurde Diäthylanilin während eines Monats mit Bromäthyl in Berührung gelassen. Die Mischung hatte sich nach Verlauf dieser Zeit äußerlich nicht verändert, als sie aber mit Wasser behandelt wurde zeigte sich, daß eine kleine Menge bromwasserstoffsäures Salz entstanden war, welches in Wasser aufgenommen, von der obigen Flüssigkeit getrennt und mit Kali versetzt eine ölige Base ausschied. Da die auf diesem Wege erhaltene Ausbeute für eine nähere Untersuchung viel zu gering war, so digerirte ich ein ähnliches Gemenge einige Tage lang in zugeschmolzenen Röhren bei der Siedhitze des Wassers. Ich war erstaunt alsbald die Ausscheidung einer gelben Schichte in dem unteren Theile der Röhre zu beobachten, welche allmählig bis zum fünften Theile der ganzen Flüssigkeitssäule anwuchs und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Beim Abbrechen der Spitze zeigte sich kein überwiegender Druck von Innen nach Aussen. Nachdem das überschüssige Bromäthyl abdestillirt worden war, mischte ich die rückständige Flüssigkeit mit Wasser, welches ein bromwasserstoffsäures Salz aufnahm, während ein Oel oben aufschwamm, welches sich völlig basisch erwies. Dieses Oel (A) wurde durch Destillation entfernt, worauf Kalilauge aus der rückständigen Flüssigkeit ein zweites basisches Oel (B) ausschied, welches durch Destillation von dem gebildeten Bromkalium getrennt ward. Beide Oele wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Platinchlorid gemischt, worauf sich zwei prachtvolle Platinsalze niederschlugen, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben :

A. 0,5626 Grm. Platinsalz gaben 0,1559 Grm. Platin.

B. 0,5384 Grm. Platinsalz gaben 0,1495 Grm. Platin.

| | Versuchsprocente | | Theoretische Procente im Diäthylanilinsalz |
|--------|------------------|-------|---|
| | A. | B. | |
| Platin | 27,70 | 27,76 | 27,78. |

Diese Bestimmungen lassen keinen Zweifel über die Natur der analysirten Verbindungen. Beide Salze enthielten offenbar unverändertes Diäthylanilin und es warf sich nunmehr nur noch die Frage auf, in welcher Weise die Bildung eines bromwasserstoffsäuren Salzes vor sich gegangen sey. Es war nicht unmöglich, daß die beiden Verbindungen, obwohl sie getrocknet worden waren, nichtsdestoweniger noch eine kleine Menge Wassers enthalten mochten, dessen Gegenwart hinreichend gewesen war, die gleichzeitige Bildung von Alkohol und Bromwasserstoffsäure zu veranlassen.



Ich trug defshalb Sorge, die Flüssigkeiten in absolut trockenem Zustande mit einander in Berührung zu bringen; sie wurden defshalb einige Zeit über Aetzbaryt stehen gelassen und alsdann nochmals rectificirt. Die Mischung wurde hierauf in eine Röhre eingeschmolzen und mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Die Mischung blieb dießmal vollkommen klar, allein nichtsdestoweniger, als nach dem Oeffnen der Röhre die Flüssigkeit mit Wasser behandelt wurde, zeigte sich's, daß sich eine allerdings sehr kleine Menge bromwasserstoffsäures Salz gebildet hatte. Die rückständige Base wurde nach der Entfernung des Bromäthyls in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde ohne Schwierigkeit als das Platinsalz des Diäthylanilins erkannt. — Die Quantität des gebildeten Salzes war zu gering, als daß ich die Natur der darin enthaltenen Base hätte mit Sicherheit ermitteln können.

Die obigen Versuche haben also zu keinem definitiven Resultate geführt, und obwohl die aus theoretischen Gründen wahrscheinliche Annahme, daß das Diäthylanilin sich nicht höher äthyliren lasse, insofern bestätigt erscheint, daß wenn überhaupt eine Einwirkung stattfindet, sie nur äußerst langsam von Statten geht und sich immer nur auf einen sehr kleinen Theil

der Base erstreckt, so ist auf der anderen Seite die Bildung eines bromwasserstoffsauen Salzes in keiner Weise erklärt. Ich werde daher weitere Versuche anstellen, um diesen Punkt aufzuklären.

Was nun auch immer das Resultat dieser weiteren Versuche seyn möge, so viel scheint durch die früheren festgestellt, daß man das Anilin, das Aethylanilin und das Diäthylanilin als eine Reihe von Alkaloïden betrachten kann, welche aus dem Ammoniak durch den successiven Austritt und Ersatz seiner verschiedenen Wasserstoffäquivalente entstehen. Die Bildung des Aethylanilins und Diäthylanilins aus dem Anilin ist auf den vorstehenden Seiten erörtert worden. Der Uebergang des Ammoniaks in Anilin unter dem Einflusse von Phenylverbindungen ist schon früher durch einige Versuche bewiesen worden, welche wir, Herr Laurent und ich, über die Einwirkung des Phenylhydrats auf das Ammoniak bei hoher Temperatur angestellt haben. In dieser Reaction bilden sich kleine, aber unverkennbare Mengen Anilin.

Die Bildung des Anilins, Aethylanilins und Diäthylanilins schien die theoretische Frage, welche hier vorliegt, befriedigend zu erledigen; nichtsdestoweniger war es wünschenswerth, die oben angedeuteten Beziehungen in weiteren Beispielen experimentell zu begründen. Zu dem Ende mußten verschiedene Abkömmlinge des Anilins in die Untersuchung mit hineingezogen werden, ferner war die Wirkungsweise der homologen Methyl- und Amylverbindungen zu untersuchen, endlich war ich, um diese Studien zu vollenden, genöthigt, die Gruppe der Amidbasen gänzlich zu verlassen, um die Mutterverbindung der ganzen Reihe, das Ammoniak selbst, in seinem Verhalten zu den Alkoholbromüren und Jodüren näher zu prüfen.

Unter den von dem Anilin abstammenden Basen sind einige, welche unter dem Einflusse des Bromäthyls Resultate von besonderem Interesse zu versprechen schienen. Es sind die durch einfache Substitution entstandenen Verbindungen, das Chloranilin, das Dichloranilin und Trichloranilin, die entsprechenden Bromaniline, endlich das Jodanilin und das Nitrilanilin. Es frug sich, in welcher Weise diese Substanzen, in denen das Anilinatome bereits mehr oder weniger Wasserstoff verloren hat, sich unter dem Einflusse des Bromäthyls verhalten würden? Die Antwort, welche der Versuch lieferte, war unzweideutig und in völligem Einklange mit den Resultaten, welche die Theorie erwarten liefs, obwohl die experimentalen Belege nicht so vollständig und zahlreich sind, als ich wünschte. Diefs mufs in der Schwierigkeit, die derivirten Basen in hinreichender Menge darzustellen, Entschuldigung finden.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Chloranilin.

Eine Lösung von Chloranilin in Bromäthyl, welche man mehrere Tage lang der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt hatte, zeigte äufserlich keine Veränderung. Nachdem aber Wasser zugesetzt und der Ueberschufs von Bromäthyl durch Destillation entfernt worden war, ergab sich, dafs ein bromwasserstoffsaurer Salz in Lösung war, auf welchem nur wenige Tropfen unverbundener Base schwammen. Beim Versetzen der Salzlösung mit Kalilauge schied sich alsbald eine ölige Base aus, deren Eigenschaften sich von denen des Chloranilins wesentlich unterschieden. Sie roch auffallend nach Anisöl und blieb bei der Temperatur eines kalten Wintertages flüssig, während das Chloranilin durch sehr grofse Neigung zu krystallisiren ausgezeichnet ist. Die Salze der neuen Base sind viel löslicher als die Chloranilinsalze; ich habe nur das schwefelsaure und oxalsaure Salz im krystallisirten Zustande gesehen. Die Flüssigkeit ist offenbar Aethylchloranilin.



Ich bedaure, dass ich nicht im Stande war, diese Formel durch eine Analyse zu verificiren. Die geringe Menge Substanz, die ich zur Disposition hatte, schloß die Möglichkeit der nöthigen Reinigungsoperationen aus, welche der Verbrennung hätten vorausgehen müssen. Ich hatte gehofft, die Zusammensetzung des Aethylchloranilins durch die Bestimmung des Platins im Platinsalze fixiren zu können; unglücklicherweise schied sich dieses Salz in Gestalt eines gelben Oeles aus, das in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Genöthigt, von der directen Analyse des Aethylchloranilins abzusehen, suchte ich auf anderem Wege zur Kenntniss seiner Zusammensetzung zu gelangen.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylchloranilin.

Da ich beobachtet hatte, dass mit wenigen Ausnahmen die Krystallisationsfähigkeit des Platinsalzes der analysirten Basen mit dem Grade der Aethylirung zunimmt, so unterwarf ich die kleine Menge des noch hypothetischen Aethylchloranilins, nachdem es durch einen heißen Luftstrom getrocknet worden war, von Neuem der Einwirkung des Bromäthyls. Nach zweitägigem Verweilen im Wasserbade war ein neues bromwasserstoffsäures Salz entstanden, ohne dass eine Spur unverbundener Base geblieben wäre. Es war kein Zweifel, dass ein zweites Aethyläquivalent absorbirt worden war. Auf Zusatz von Kali schied sich ein basisches Oel, welches besonders hinsichtlich des Geruches dem vorhergehenden sehr ähnlich war. Da ich bei der Reinigung des Aethylchloranilins durch Destillation mit Wasser, in Folge des hohen Siedepunctes der Base, auf Schwierigkeiten gestossen war, so wurde die Reindarstellung des Diäthylchloranilins, — denn als solches mußte die neue Base angesehen werden, — mittelst Aether bewerkstelligt. Die ätherische Lösung wurde

mehrmals sorgfältig mit Wasser gewaschen, um anhängendes Kali zu entfernen, und alsdann verdampft. Die Lösung des rückständigen Oeles in Chlorwasserstoffsäure lieferte mit Platinchlorid sogleich einen schönen orangegelben krystallinischen Niederschlag, der nur mit Wasser gewaschen zu werden brauchte, um sich für die Analyse zu eignen. Leider wurde bei der Platinbestimmung ein kleiner Verlust erlitten.

0,2376 Grm. Platinsalz gaben 0,0583 Grm. Platin.

Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

| | | Theorie | | Versuch |
|---|--------------------------|---------|---------|---------|
| | | | | |
| 1 | Aeq. Diäthylochloranilin | 183,50 | 47,09 | — |
| 1 | „ Chlorwasserstoffsäure | 36,50 | 9,37 | — |
| 2 | „ Chlor | 71,00 | 18,22 | — |
| 1 | „ Platin | 98,68 | 25,32 | 24,53 |
| 1 | „ Platinsalz | 389,68 | 100,00. | |

Das erhaltene Resultat, obwohl von der Theorie mehr abweichend, als diess bei der Analyse von Platinsalzen in der Regel der Fall ist, scheint jeden Zweifel über die Bildung zweier äthylirter Chloraniline auszuschliessen.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Bromanilin.

Die vollkommene Analogie des Chloranilins und Bromanilins, welche ich in einer früheren Abhandlung *) hervorgehoben habe, zeigt sich auch in dem Verhalten dieses Körpers gegen das Bromäthyl. Das Bromanilin verwandelt sich rasch in bromwasserstoffsäures Aethylobromanilin. Diese Base kann, ausser durch die Analyse, von der entsprechenden Chlorbase nicht unterschieden werden. Das Platinsalz ist ebenfalls ein zähes, öartiges Liquidum, dessen Beschaffenheit die Analyse verhinderte. Es kann

*) Diese Ann. LIII, 1.

aber nicht bezweifelt werden, dass der Körper, welcher sich unter diesen Verhältnissen bildet, die Zusammensetzung :



hat. Ich versuchte nicht, diese Verbindung noch weiter zu äthyliren.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Nitranilin.

Das Nitranilin löst sich leicht im Bromäthyl; selbst bei gewöhnlicher Temperatur setzt die Lösung rasch blafsgelbe Krystalle von beträchtlicher Grösse ab. Bei 100° erfolgt die Bildung derselben noch weit schneller. Auf Zusatz eines Alkali's zur wässerigen Lösung der Krystalle scheidet sich das Aethylonitranilin in Form eines gelbbraunen Oeles aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. In dieser sowohl, als in den übrigen äthylirten Basen sind die Eigenschaften der Mutterverbindung nur wenig beeinträchtigt. Das Aethylonitranilin hat dieselbe gelbe Farbe wie das Nitranilin, welche es mit derselben Leichtigkeit der Haut mittheilt, die aber in den Salzen völlig verschwindet. Diese Salze lösen sich ebenso leicht wie die entsprechenden Nitranilinsalze, wenn nicht noch leichter, und zeigen denselben eigenthümlich süssen Geschmack. Sie krystallisiren erst, nachdem man ihre Lösung beinahe zur Trockne verdampft. Das Aethylonitranilin löst sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser, woraus es beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschiefst, die man leicht von den langen verfilzten Nadeln unterscheidet, welche die wässerige Lösung des Nitranilins beim Erkalten absetzt.

Ich habe die Zusammensetzung des Aethylonitranilins durch eine Zahl festzustellen gesucht und zu dem Ende den Platingehalt im Platinsalze bestimmt. Dasselbe bildet sich durch Zusatz von Platinchlorid zu einer sehr concentrirten Lösung der Base in Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung, welche nicht viel freie Säure enthalten sollte, setzt bald blafsgelbe Schuppen ab, welche

mit kaltem Wasser gewaschen werden müssen. Die geringe Menge Salz, welche zu meiner Verfügung stand, möge einen kleinen Verlust in der Analyse entschuldigen.

0,1544 Grm. Aethylonitranilin gaben 0,0405 Grm. Platin.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

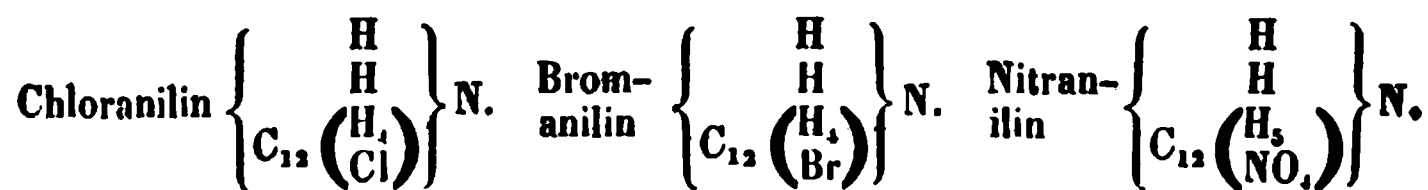


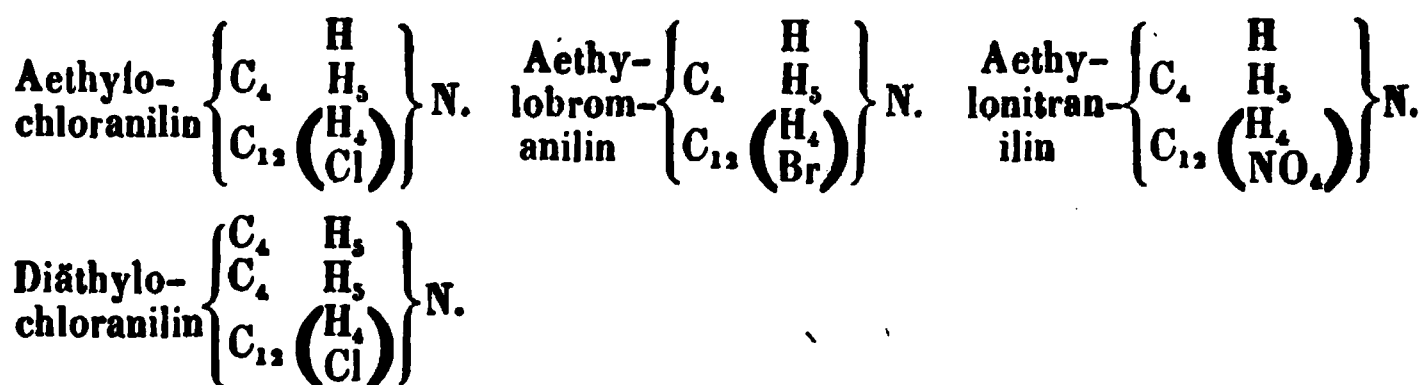
wie sich aus folgender Vergleichung ergibt :

| | Theorie | | Versuch |
|---------------------------|---------|---------|---------|
| 1 Aeq. Aethylonitranilin | 166,00 | 44,60 | — |
| 1 „ Chlorwasserstoffsäure | 36,50 | 9,80 | — |
| 2 „ Chlor | 71,00 | 19,09 | — |
| 1 „ Platin | 98,68 | 26,51 | 26,23 |
| 1 „ Platinsalz | 372,18 | 100,00. | |

Das Nitranilin-Platinchlorid enthält 28,66 pC. Platin. Ich habe kein Diäthylonitranilin dargestellt.

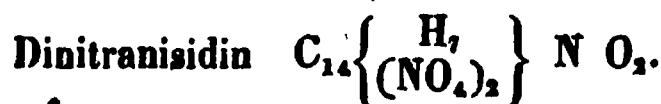
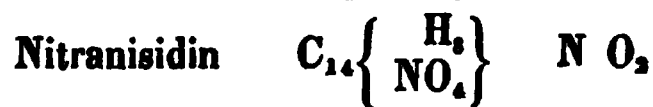
Das Verhalten des Chloranilins, Bromanilins und Nitranilins scheint einiges Licht auf die Constitution dieser Substitutionsbasen zu werfen. Die Möglichkeit, 2 Aeq. Aethyl in diese Substanzen einzuführen, zeigt, daß sie dieselbe Quantität basischen Wasserstoffs — ein Ausdruck, mit welchem ich den Wasserstoff des Ammoniakskeletts bezeichnen möchte — enthalten, wie das Anilin selbst. Hieraus kann man schließen, daß es der Wasserstoff des Phenyls war, welcher durch Chlor, Brom oder Untersalpetersäure vertreten ward, als das normale Anilin in die chlorirte, bromirte oder nitrirte Gattung überging. Dieser Uebergang wurde also durch eine Substitution zweiter Ordnung vermittelt, welche das den ursprünglichen Ammoniakwasserstoff ersetzende Radical betraf, und die fraglichen Verbindungen lassen sich demnach graphisch durch folgende Formeln darstellen :





Diese Betrachtungsweise steht in völligem Einklang mit dem Verhalten der Substitutionsaniline sowohl, als auch der Verbindungen, welche in ähnlicher Weise aus dem Phenylhydrat abstammen. Der Versuch hat gelehrt, daß sich in dem Anilin 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor, Brom und wahrscheinlich auch durch Untersalpetersäure *) vertreten lassen. In diesen Verbindungen mindern sich die basischen Eigenschaften mit dem successiven Eintritt einer größeren Anzahl von Chlor- oder Bromäquivalenten. Im Bromanilin hat sich der alkalische Character, nur wenig geschwächt, erhalten; das Dibromanilin ist bereits eine so schwache Base, daß es sich durch einfaches Sieden aus seinen Salzlösungen ausscheidet; das Tribromanilin endlich ist eine vollkommen neutrale Verbindung. Wenn wir uns nun erinnern, daß sich im Bromphenol und Dibromophenol (von M. Cahours durch Destillation der bromirten und dibromirten Salicylsäure erhalten) der ursprüngliche Character des Phenols allmählig verändert und daß dieser Körper in dem

*) Im Augenblick kennen wir nur das Nitranilin, allein es läßt sich kaum zweifeln, daß man auch die dem Dibromanilin und Trichloranilin entsprechenden Nitroglieder darstellen wird. Die neuen Versuche des Herrn Cahours (Ann. Ch. Phys. [3] XXVII, 439) haben uns mit dem ersten Alkaloid bekannt gemacht, welches 2 Aeq. Untersalpetersäure enthält :



In dieser Reihe fehlt nur noch das Trinitranisidin $\text{C}_{14} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_8 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{array} \right\} \text{NO}_2$.

Tribromophenol (Bromophenissäure) zur starken Säure geworden ist, so kann es uns nicht befremden, die stufenweise Entwicklung electronegativer Eigenschaften im Radicale, die Natur eines basischen Systemes afficiren zu sehen, in welchem dieses Radical Wasserstoff vertritt.

Wir haben zwei parallele Körpergruppen, in deren chemischem Character die Umwandlung, welche das beiden gemeinschaftliche Radical durch den Eintritt des Broms erleidet, sich in verschiedener Weise geltend macht.

| | |
|---|--|
| Phenol : | Phenylamin : |
| HO, C ₁₂ H ₅ O; schwache Säure. | C ₁₂ $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\}$ N; starke Base. |
| Bromophenol : | Bromophenylamin : |
| HO, C ₁₂ $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{Br} \end{array} \right\}$ O; stärkere Säure. | C ₁₂ $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H}_4 \\ \text{Br} \end{array} \right) \left\{ \right.$ N; schwächere Base. |
| Dibromophenol : | Dibromophenylamin : |
| HO, C ₁₂ $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{Br}_2 \end{array} \right\}$ O; noch stärkere Säure. | C ₁₂ $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H}_3 \\ \text{Br}_2 \end{array} \right) \left\{ \right.$ N; noch schwäch. Base. |
| Tribromophenol (Bromophenissäure): | Tribromophenylamin : |
| HO, C ₁₂ $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{Br}_3 \end{array} \right\}$ O; sehr kräftige Säure. | C ₁₂ $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H}_2 \\ \text{Br}_3 \end{array} \right) \left\{ \right.$ N; neutraler Körper. |

Das Tribromophenylamin (Tribromanilin) unterscheidet sich seiner Natur nach in keiner Weise von dem Oxamid. Beide Körper lassen sich als Ammoniak betrachten, dessen basischer Character durch den Eintritt eines kräftigen electro-negativen Radicals an die Stelle von Wasserstoff aufgehoben ist. Diese beiden Substanzen zeigen dasselbe Verhalten gegen starke Säuren, sie regeneriren Ammoniak unter Rückbildung, die eine von Bromophenissäure, die andere von Oxalsäure.

Die jetzt folgenden Paragraphen enthalten einen kurzen Bericht über die durch die Einwirkung von Methyl- und Amylverbindungen aus dem Anilin hervorgehenden Basen. Ich habe indessen auf das Studium dieser Substanzen weniger Zeit verwendet, da das Princip in der Bildung der Aethylkörper hinreichend bethätigt erschien.

*Einwirkung des Brommethyls und Jodmethyls auf das Anilin.
Methylanilin (Methylophenylamin).*

Unter dem Einflusse des Brommethyls erleidet das Anilin ähnliche Veränderungen, wie durch die Einwirkung des Bromäthyls. Die Mischung erstarrt rasch zu einer krystallinischen Masse von bromwasserstoffsauem Methylanilin. Wegen der außerordentlichen Flüchtigkeit des Brommethyls habe ich auch das Jodmethyl angewendet. Letztere Verbindung wirkt mit bemerkenswerther Heftigkeit auf das Anilin; beim Mischen tritt eine so starke Wärmeentwicklung ein, daß die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geräth. Mischt man plötzlich, so wird ein Theil der frischgebildeten Krystalle des jodwasserstoffsauen Salzes aus dem Gefäße geschleudert.

Das aus dem bromwasserstoffsauen oder jodwasserstoffsauen Salz abgeschiedene Methylanilin stellt ein durchsichtiges Oel dar, von eigenthümlichem Geruch, der sich von dem des Anilins unterscheidet. Es siedet bei 192°. In dieser Verbindung haben sich die Eigenschaften des Anilins in höherem Grade erhalten, als in der äthylirten Base; sie erzeugt mit unterchlorigsauem Kalk die purpurvioletten Wolken, obwohl weniger auffallend, als das Anilin. Die Salze dieser Base sind weniger löslich als die Aethylanilinsalze, sie scheiden sich sogleich im krystallinischen Zustande auf Zusatz der Säuren aus. Das oxalsaure Salz krystallisirt leicht, zersetzt sich aber schnell

unter Rückbildung von Anilin *) und wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung von oxalsaurem Methyloxyd.

Die Zusammensetzung des Methylanilins wird durch folgende Formel ausgedrückt :



Ich habe diese Formel durch die Analyse der Platinsalzes festgestellt. Dieses schlägt sich als ein durchsichtiges Oel nieder, welches sich schnell in blafsgelbe Krystallschuppen verwandelt, die dem entsprechenden Anilinsalz gleichen, sich aber rasch zersetzen. Das Salz, welches in Wasser außerordentlich löslich ist, muß schnell gewaschen und alsbald getrocknet werden. Aber selbst, wenn man es mit großer Sorgfalt dargestellt, so hat es sich in der Regel, noch ehe es zur Verbrennung fertig ist, bereits geschwärzt. Bei Anwendung alkoholischer Lösungen wird es augenblicklich als schwarze Masse gefällt.

Analyse I. bezieht sich auf ein Salz, dessen Base mit Brommethyl dargestellt worden war. Für Analyse II. war die Base mit Jodmethyl bereitet worden. Probe III., mit der Base erster Bereitung dargestellt, hatte sich theilweise zersetzt und war beinahe ganz schwarz geworden.

- I. 0,1018 Grm. Platinsalz gaben 0,0319 Grm. Platin.
- II. 0,2467 Grm. Platinsalz gaben 0,0784 Grm. Platin.
- III. 0,2065 Grm. Platinsalz gaben 0,0660 Grm. Platin.

| Platinprocente | | |
|----------------|-------|--------|
| I. | II. | III. |
| 31,33 | 31,78 | 31,96. |

*) Das zurückgebildete Anilin wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. 0,7910 Grm. Platinsalz gaben 0,2615 Grm. Platin.

| | Theorie | Versuch |
|--------|---------|---------|
| Platin | 33,05 | 32,98. |

Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

| | Theorie | | Mittel von I. u. II. |
|---------------------------|---------|---------|----------------------|
| 1 Aeq. Methylanilin | 107,00 | 34,16 | — |
| 1 „ Chlorwasserstoffsäure | 36,50 | 11,65 | — |
| 2 „ Chlor | 71,00 | 22,67 | — |
| 1 „ Platin | 98,68 | 31,52 | 31,55 |
| 1 „ Platinsalz | 313,18 | 100,00. | |

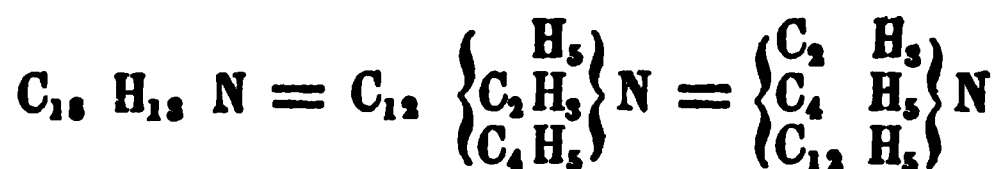
Ich habe nicht versucht, ein Dimethylanilin darzustellen.

Einwirkung des Jodmethyls auf das Aethylanilin.

Methyläthylanilin (Methyläthylophenylamin).

Ich habe nur die Existenz dieser Verbindung durch qualitative Versuche bethätigt. Eine Mischung von Aethylanilin und Jodmethyl beginnt nach zweitägiger Erhitzung im Wasserbade zu krystallisiren. Das Methyläthylanilin gleicht der vorhergehenden Base im Geruch, zeigt aber keine Wirkung mehr auf unterchlorigsauren Kalk. Ich habe diese Verbindung nicht in hinreichender Menge dargestellt, um den Siedepunkt zu nehmen. Die Salze sind außerordentlich löslich, mit Ausnahme des bromwasserstoffsäuren Salzes habe ich kein Salz im krystallisirten Zustand erhalten. Selbst das Platinsalz krystallisirt nicht; es ist außerordentlich löslich und scheidet sich bei Anwendung concentrirter Lösungen als gelbes Oel aus, welches selbst nach längerem Stehen nicht erstarrt. Diefs hat mich verhindert, die Zusammensetzung dieser Verbindung durch eine Zahl festzustellen.

Es kann aber nicht bezweifelt werden, dafs das Methyläthylanilin durch die Formel :



dargestellt wird.

Diese Verbindung bietet ein gewisses Interesse, da in ihr die 3 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks durch 3 verschiedene Radicale, nämlich durch Methyl, Aethyl und Phenyl vertreten sind. Ich habe indessen eine ähnliche Base bereitet, welche statt Methyl Amyl enthält und deren Eigenschaften eine sicherere Analyse gestatteten.

Einwirkung des Bromamyls auf das Anilin.

Amylanilin (Amylophenylamin).

Eine Mischung von Anilin mit überschüssigem Bromamyl, mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, setzt bromwasserstoffsäures Anilin in Krystallen von außerordentlicher Schönheit ab. Niemals habe ich dieses Salz in größeren und schöneren Krystallen erhalten, obgleich ich es während dieser letzten Monate sich in sehr verschiedenen Lösungen habe bilden sehen. Die Mutterlauge dieses Salzes ist eine Mischung von Bromamyl und Amylanilin. Erhitzt man das Anilin mit einem sehr grossen Ueberschuss von Bromamyl im Wasserbade, so verwandelt es sich seiner ganzen Masse nach in bromwasserstoffsäures Amylanilin, welches in dem überschüssigen Bromamyl aufgelöst bleibt.

Die Reinigung des ohne Mitwirkung der Wärme gebildeten Amylanilins gelingt einfach durch Trennung des krystallisirten Anilinsalzes und Destillation der rückständigen Mischung, aus welcher das Bromamyl sich lange verflüchtigt hat, ehe die Amylbase überzugehen beginnt. Hat man die Mischung erwärmt, so destillirt man das unzersetzte Bromamyl ohne Weiteres ab und behandelt den Rückstand mit Kali, worauf sich das Amylanilin als Oel ausscheidet.

Die Base wurde auf die gewöhnliche Weise gereinigt und verbrannt; es ergaben sich folgende Resultate :

0,2760 Grm. Oel gaben 0,8161 Grm. Kohlensäure und 0,2560 Grm. Wasser.

Diese Analyse führt zu der Formel :

$$C_{22} H_{17} N = C_{12} \left\{ C_{10} \begin{matrix} H_6 \\ H_{11} \end{matrix} \right\} N = \left\{ C_{10} \begin{matrix} H \\ H_{11} \end{matrix} \right\} N,$$

wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

| | | Theorie | | Versuch |
|---------------------|--|---------|---------|---------|
| 22 Aeq. Kohlenstoff | | 132 | 80,98 | 80,64 |
| 17 „ Wasserstoff | | 17 | 10,42 | 10,30 |
| 1 „ Stickstoff | | 14 | 8,60 | — |
| 1 „ Amylanilin | | 163 | 100,00. | |

Das Amylanilin ist eine farblose Flüssigkeit und besitzt die hauptsächlichsten Eigenschaften, welche diese Gruppe von Basen characterisirt. Es zeichnet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, durch einen eigenthümlichen, sehr angenehmen Rosengeruch aus, eine ziemlich seltene Eigenschaft bei Amylverbindungen. Die Base verleugnet indessen ihren Ursprung nicht, denn beim Erhitzen kommt der widerliche Geruch des Fuselalkohols in ungeschwächtem Grade zum Vorschein. Das Amylanilin siedet constant bei 258° oder $54 = 3 \times 18^{\circ}$ höher als das Aethylanilin. Dieser Siedpunkt ist charakteristisch, insofern die Gruppe Amyl den Siedpunkt des Anilins um 44° höher erhebt, als der Eintritt von 2 Aeq. Aethyl, deren Gewicht von dem eines Amyläquivalentes nur wenig verschieden ist.

Die Amylbase bildet schöne, ziemlich unlösliche Salze mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure und mit Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Wasser bilden diese Salze eine Oelschicht, welche auf der Oberfläche des Wassers schwimmt und beim Erkalten nur langsam wieder erstarrt; sie besitzen den eigenthümlichen Fettglanz, welcher die krystallinischen Amylverbindungen characterisirt. Das Platinsalz wird als gelbe Masse von salbenartiger Consistenz niedergeschlagen, welche nur langsam und gewöhn-

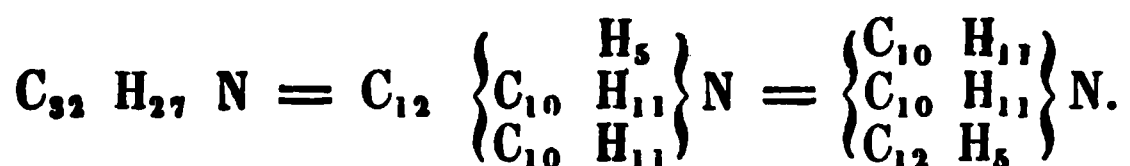
lich erst, nachdem bereits ein Theil zersetzt ist, krystallisirt. Aus diesem Grunde habe ich diese Verbindung nicht analysirt.

Einwirkung des Bromamyls auf das Amylamin.

Diamylanilin (Diamylophenylamin).

Eine Mischung von Amylanilin und Bromamyl erstarrt nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade. Das neue basische Product, aus dem bromwasserstoffsäuren Salze abgeschieden und auf die gewöhnliche Weise gereinigt, gleicht der vorhergehenden Base besonders hinsichtlich des Geruchs. Die Salze des Diamylamins sind so unlöslich in Wasser, daß man auf den ersten Blick die basische Natur dieser Verbindung bezweifeln möchte; das Oel scheint in der That sowohl in Chlorwasserstoffsäure als auch in Schwefelsäure vollkommen unlöslich zu seyn. Allein die auf dem Wasser schwimmende Oelschicht enthält die Salze selbst und erstarrte nach einiger Zeit zu einer fettglänzenden Masse von Krystallen.

Die Zusammensetzung des Diamylamins wird durch folgende Formel dargestellt :



Dieser Ausdruck wurde durch die Analyse des Platinsalzes bestimmt, welches als gelbes Oel beim Vermischen des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Platinchlorid gefällt wird. Es erstarrt schnell zur ziegelrothen Krystallmasse. Bei Anwendung alkoholischer Lösungen erhält man sogleich Krystalle.

- I. 0,3015 Grm. Platinsalz gaben 0,4820 Grm. Kohlensäure und 0,1765 Grm. Wasser.
- II. 0,2550 Grm. Platinsalz gaben 0,0572 Grm. Platin.
- III. 0,4750 Grm. Platinsalz gaben 0,1061 Grm. Platin.

| | Procento | | |
|-------------|----------|-------|--------|
| | I | II | III |
| Kohlenstoff | 43,60 | — | — |
| Wasserstoff | 6,50 | — | — |
| Platin | — | 22,43 | 22,34. |

Die Formel :



entspricht folgenden Werthen :

| | | Theorie | | Versuch |
|---------|-------------|---------|---------|---------|
| 32 Aeq. | Kohlenstoff | 192,00 | 43,71 | 43,60 |
| 28 „ | Wasserstoff | 28,00 | 6,37 | 6,50 |
| 1 „ | Stickstoff | 14,00 | 3,19 | — |
| 3 „ | Chlor | 106,50 | 24,25 | — |
| 1 „ | Platin | 98,68 | 22,47 | 22,38 |
| 1 „ | Platinsalz | 439,18 | 100,00. | |

Das Diamylanilin siedet zwischen 275° und 280°; der kleine Mafsstab, in dem ich zu arbeiten hatte, verhinderte mich den Siedpunkt genauer auszumitteln. Bemerkenswerth ist, wie wenig der Siedpunkt durch den Eintritt des zweiten Amyl-äquivalentes erhöht wird, verglichen mit der Steigerung, welche das erste Aequivalent hervorbrachte. Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei den Aethylanilinen.

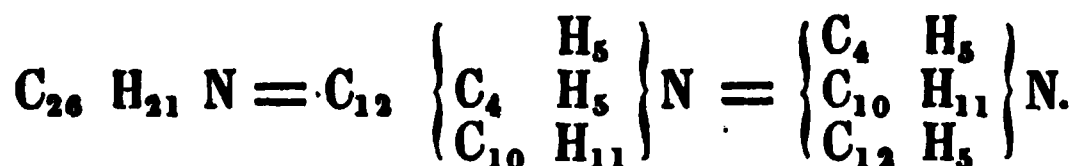
Einwirkung des Bromäthyls auf das Amylanilin und des Bromamyls auf das Aethylanilin.

Amyläthylanilin (Amyläthylophenylamin).

Es war jetzt nur noch eine Base zu analysiren, in welcher die 3 Aeq. Ammoniak-Wasserstoff durch 3 verschiedene Radicale vertreten wären. In dem Amyläthylanilin fand ich eine Verbindung von ähnlicher Construction, wie das Methyläthylanilin und von Eigenschaften, welche genauer analytischer Bestimmung keine Schwierigkeiten entgegenstellten.

Das Amyläthylanilin bildet sich leicht durch die Einwirkung

von Bromäthyl auf das Amylanilin. Nach zweitägigem Verweilen der Mischung im Wasserbade, erwies sich die Umwandlung vollständig. Auf die gewöhnliche Weise gereinigt, stellt das Amyläthylanilin ein farbloses Oel dar, welches bei 262°, also nur 4° höher siedet, als das Amylanilin. Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Verbindung verweise ich auf das bei der Beschreibung der Amylbasen Gesagte. Die Base bildet schönkrystallisirte Salze mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure. Das Platinsalz schlägt sich als orangegelbes harzartiges Fluidum nieder, welches rasch krystallisirt. Dieses Salz schmilzt bei 100°; die Analyse desselben fixirte ohne Schwierigkeit die Zusammensetzung der Base, welche durch folgende Formel dargestellt wird :



- I. 0,2893 Grm. Platinsalz gaben 0,4137 Grm. Kohlensäure und 0,1495 Grm. Wasser.
 II. 0,2647 Grm. Platinsalz gaben 0,0652 Grm. Platin.
 III. 0,2510 Grm. Platinsalz gaben 0,0619 Grm. Platin.

| | Procente | | |
|-------------|----------|-------|--------|
| | I. | II. | III. |
| Kohlenstoff | 39,00 | — | — |
| Wasserstoff | 5,70 | — | — |
| Platin | — | 24,63 | 24,66. |

Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

| | | Theorie | | Versuch |
|----|------------------|---------|---------|---------|
| 26 | Aeq. Kohlenstoff | 156,00 | 39,27 | 39,00 |
| 22 | „ Wasserstoff | 22,00 | 5,54 | 5,70 |
| 1 | „ Stickstoff | 14,00 | 3,53 | — |
| 3 | „ Chlor | 106,50 | 26,81 | — |
| 1 | „ Platin | 98,68 | 24,84 | 24,64 |
| 1 | „ Platinsalz | 397,18 | 100,00. | |

Eine Substanz von derselben Zusammensetzung wird durch die Einwirkung des Bromamyls auf das Aethylanilin erhalten. Ich wurde zur Darstellung dieses Körpers durch einige Betrachtungen veranlaßt, welche sich mir auf einem andern Gebiete dieser Untersuchung aufgedrängt hatten. Ich war begierig zu erfahren, ob die verschiedenen Wasserstoffäquivalente im Ammoniak gleichen Werth besäßen, oder in andern Worten, ob es gleichgültig sey, welches der Wasserstoffäquivalente eliminirt und vertreten würde. Nehmen wir an, daß bei dem Uebergang des Ammoniaks :



in Anilin, der *a* Wasserstoff durch Phenyl vertreten wird, so warf sich die Frage auf, ob sich dieselbe Verbindung bilden würde, wenn man *b* und *c* entweder durch Aethyl und Amyl, oder umgekehrt durch Amyl und Aethyl ersetzte.

Zu dem Ende habe ich die Eigenschaften des Amyläthylanilins, mit welchem Namen ich die durch die Einwirkung des Bromäthyls auf das Amylanilin entstehende Base bezeichne, mit denen des Aethylamylanilins, durch die Wirkung des Bromamyls auf das Aethylanilin entstanden, aufs Sorgfältigste verglichen; und finde, daß sich diese beiden Substanzen in jeder Beziehung vollkommen identisch erweisen.

Einen letzten und entscheidenden Beweis schien das Verhalten der Salze dieser beiden Substanzen unter dem Einflusse der Wärme zu liefern. Zu dem Ende wurden die bromwasserstoffsäuren Salze dargestellt. Bei der Destillation spalteten sich beide in Bromamyl und Aethylanilin; ich schliesse demnach, daß die Einwirkung des Bromäthyls auf Amylanilin und des Bromamyls auf Aethylanilin die Bildung *einer und derselben Base* veranlaßt.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Ammoniak.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche konnten nur wenige Zweifel über das Verhalten lassen, welches das Ammoniak, in ähnlicher Weise der Einwirkung des Bromäthyls ausgesetzt, darbieten würde. Ich war berechtigt in dieser Reaction die stufenweise Bildung dreier Alkaloide zu erwarten, von dem Ammoniak durch Substitution von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl von Aethyläquivalenten abstammend.

Der Versuch hat dieser Erwartung in befriedigendster Weise entsprochen. In dem Folgenden beabsichtige ich nur einen Umriss des Verfahrens und eine kurze Beschreibung der erhaltenen Substanzen, sowie einige charakteristische Zahlen mitzutheilen, welche die Zusammensetzung der neuen Basen über jeden Zweifel stellen. Ich hoffe bald mehr über diese Körper im Einzelnen, sowie auch über die analogen Glieder der Methyl- und Amylreihe berichten zu können.

Bildung der Aethylamins (Aethylammoniak).

Das Bromäthyl wirkt in der Kälte nur langsam auf eine wässrige Ammoniaklösung ein. Nach Verlauf von einer Woche oder von zehn Tagen hat sich jedoch in der Regel eine beträchtliche Menge bromwasserstoffsäuren Salzes gebildet. Dieses Salz ist ein Gemenge der Bromwasserstoffsäureverbindungen des Ammoniaks und des Aethylamins, der Base, welche von Wurtz gelegentlich seiner Untersuchung des Cyansäureäthers entdeckt wurde. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung läßt sich leicht nachweisen; man braucht nur den Ueberschuß des Bromäthyls abzudestilliren, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und mit Kalilauge zu erwärmen; sogleich entwickelt sich ein stark alkalisches Gas, welches mit der blafsblauen Flamme verbrennt, welche das Aethylamin auszeichnet.

Wendet man statt der wässerigen eine Alkohollösung von Ammoniak an, so vollendet sich die Zersetzung in kürzerer Zeit. Nach vier und zwanzig Stunden hat sich ein reichlicher Absatz von Bromammonium gebildet, während die Mutterlauge bromwasserstoffsäures und freies Aethylamin enthält.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Ammoniak läßt sich beträchtlich beschleunigen, wenn man bei höherer Temperatur z. B. beim Siedpunkt des Wassers arbeitet. Concentrirtes Ammoniak wurde mit einem Ueberschuß von Bromäthyl in Verbrennungsröhren von 2 bis 3 Fufs Länge, die man vor der Lampe zugeschmolzen hatte, im Wasserbade erwärmt. Die Röhren waren etwa bis zur Hälfte unter Wasser. Das Bromäthyl gerieth alsbald in lebhaftes Sieden, strich als Dampf durch die darüberstehende Ammoniaksäule und fiel, in dem kälteren Theil der Röhre verdichtet, in Tropfen wieder zurück, um von neuem denselben Lauf zu beginnen. Während dieses Kreislaufs verminderte sich das Volum des Bromäthyls zusehends; die Operation wurde als beendet angesehen, sobald halbstündiges Sieden keine beträchtliche Volumveränderung mehr hervorbrachte. Beim Oeffnen der Röhre erwies sich die Flüssigkeit neutral oder selbst von saurer Reaction; sie enthielt nun bromwasserstoffsäures Aethylamin, aus welchem die Base, mit allen ihr von Wurtz beigelegten Eigenschaften abgeschieden wurde. Ich habe der charakteristischen Beschreibung dieses ausgezeichneten Chemikers kein Wort hinzuzufügen und gebe hier nur noch die Platinbestimmung in einem Platinsalze, welches mit dem auf diesem Wege erhaltenen Aethylamin dargestellt worden war.

0,2521 Grm. Platinsalz gaben 0,0992 Grm. Platin.

Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

| | Theorie | | Versuch |
|---------------------------|---------|---------|---------|
| 1 Aeq. Aethylamin | 45,00 | 17,91 | — |
| 1 „ Chlorwasserstoffsäure | 36,50 | 14,55 | — |
| 2 „ Chlor | 70,00 | 28,24 | — |
| 1 „ Platin | 98,68 | 39,30 | 39,34 |
| 1 „ Platinsalz | 260,18 | 100,00. | |

Die Bildung des Aethylamins in dieser Reaction ist der Erzeugung des Aethylanilins vollkommen analog.



Bildung des Diäthylamins (Diäthylammoniak).

Behandelt man eine wässrige Lösung von Aethylamin in ähnlicher Weise mit einem Ueberschusse von Bromäthyl, so werden vollkommen analoge Erscheinungen beobachtet. Die Reaction erfolgt aber viel leichter und ist in wenigen Stunden vollendet. Die wässrige Lösung nimmt eine hellgelbe Färbung an und setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab, welche das bromwasserstoffsäure Salz einer neuen Base sind, für welche ich den Namen Diäthylamin oder Diäthylammoniak vorschlage. Diese Base läßt sich aus dem Salze ohne Schwierigkeit durch Destillation mit Kali abscheiden und geht in Gestalt einer flüchtigen, brennbaren Flüssigkeit über, welche sich in Wasser mit großer Leichtigkeit löst und eine stark alkalische Reaction zeigt. Die chlorwasserstoffsäure Lösung dieses Körpers giebt mit Platinchlorid ein ziemlich lösliches Platinsalz, welches in orangerothern Körnern anschießt, die man leicht von den viel gelberen Blättern des entsprechenden Aethylaminsalzes unterscheidet.

Die Analyse des Platinsalzes zeigte, daß das Diäthylamin sich als Ammoniak betrachten läßt, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl vertreten sind.

0,2250 Grm. Platinsalz gaben 0,1430 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

0,3413 Grm. Platinsalz gaben 0,1210 Grm. Platin.

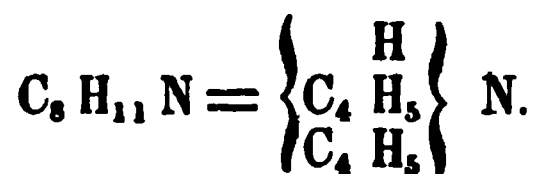
Diese Zahlen stimmen mit der Formel :



wie sich aus folgender Vergleichung ergibt :

| | | Theorie | | Versuch |
|--------|-------------|---------|---------|---------|
| | | | | |
| 8 Aeq. | Kohlenstoff | 48,00 | 17,19 | 17,33 |
| 12 „ | Wasserstoff | 12,00 | 4,30 | 4,39 |
| 1 „ | Stickstoff | 14,00 | 5,03 | — |
| 3 „ | Chlor | 106,50 | 38,14 | — |
| 1 „ | Platin | 98,68 | 35,34 | 35,45 |
| 1 „ | Platinsalz | 279,18 | 100,00. | |

Die vorstehende Analyse führt zu der Formel für das Diäthylamin :



Bildung des Triäthylamins (Triäthylammoniak).

Dieser Körper entsteht aus dem Diäthylamin gerade so, wie letzteres aus dem Aethylamin; allein im Gegensatz zu dem bei der Bildung des Diäthylanilins beobachteten Verhalten beschleunigt sich die Action im Verhältniß als die Aethylirung fortschreitet. Eine Mischung von concentrirter Diäthylaminlösung mit Bromäthyl erstarrt nach ganz kurzem Sieden zu einer Masse schöner faseriger, oft zoll langer Krystalle, welche dem sublimirten Salmiak gleichen, und das bromwasserstoffsäure Salz einer dritten Base darstellen, für welche ich den Namen Triäthylamin oder Triäthylammoniak vorschlage. Auf Zusatz von Kali zu dem Salze scheidet sich das Alkaloid als leichte farblose, stark alkalische Flüssigkeit aus, welche noch immer sehr flüchtig und brennbar ist, aber beide Eigenschaften in geringerem Grade besitzt als die vorhergehende Base.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers festzustellen, wurde das Platinsalz der Analyse unterworfen. Diefs ist eines

der schönsten Salze, die ich jemals gesehen habe. Außerordentlich löslich in Wasser, schießt es beim Erkalten höchst concentrirter Lösungen in prachtvollen morgenrothen, rhombischen Krystallen an, welche selbst aus sehr geringen Mengen von Flüssigkeit von beträchtlicher Größe ($\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser) und seltner Regelmäßigkeit erhalten werden. Die Analyse dieses Salzes, welches bei 100° zu schmelzen beginnt, zeigt, daß sich das Triäthylamin als Ammoniak betrachten läßt, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Aethyl vertreten sind.

- I. 0,5950 Grm. Platinsalz gaben 0,5110 Grm. Kohlensäure und 0,2800 Grm. Wasser.
- II. 0,1860 Grm. Platinsalz gaben 0,0595 Grm. Platin.
- III. 0,5230 Grm. Platinsalz gaben 0,1679 Grm. Platin.

| | Procente | | |
|-------------|----------|-------|--------|
| | I. | II. | III. |
| Kohlenstoff | 23,42 | — | — |
| Wasserstoff | 5,22 | — | — |
| Platin | — | 31,99 | 32,10. |

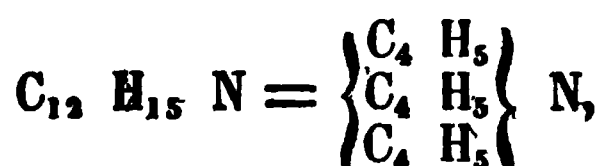
Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

| | Theorie | | Versuch |
|---------------------|---------|---------|---------|
| 12 Aeq. Kohlenstoff | 72,00 | 23,43 | 23,42 |
| 16 „ Wasserstoff | 16,00 | 5,20 | 5,22 |
| 1 „ Stickstoff | 14,00 | 4,54 | — |
| 3 „ Chlor | 106,50 | 34,71 | — |
| 1 „ Platin | 98,68 | 32,12 | 32,04 |
| 1 „ Platinsalz | 307,18 | 100,00. | |

Diese Zahlen sind hinreichend um die Formel :



festzustellen.

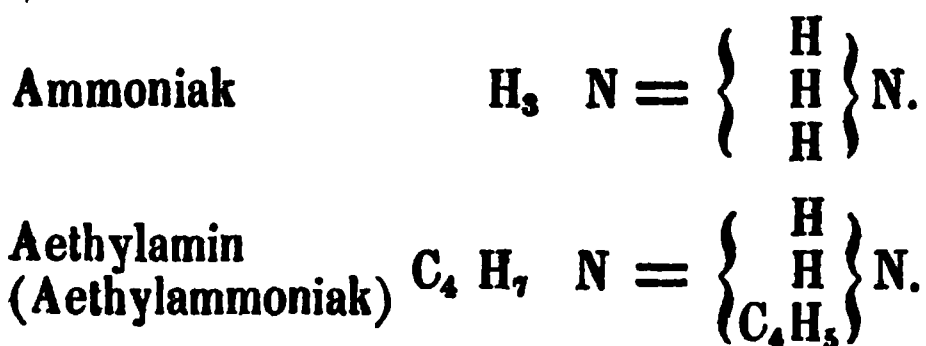
Obwohl, nach dem was ich beim Diäthylanilin beobachtet hatte, nur wenig geneigt, eine weitere Einwirkung des Bromäthyls auf das Triäthylamin zu erwarten, hielt ich es doch, in der Hoffnung, daß diese Reihe entschiedene Resultate liefern würde, für wichtig genug, nochmals an den Versuch zu appelliren. Eine Mischung von wässriger Triäthylaminlösung mit Bromäthyl, in einer Röhre eingeschlossen, erstarrte nach zwei-stündigem Sieden. Die gebildeten Krystalle hatten das faserige Ansehen des bromwasserstoffsauen Triäthylamins, allein neben den transparenten Prismen erschienen undurchsichtige körnige Krystalle. Um eine bestimmtere Ansicht zu gewinnen, wurde der Ueberschufs von Bromäthyl verflüchtigt und der Rückstand mit Kali destillirt. Die auf diese Weise erhaltene Base wurde in ein Platinsalz verwandelt und als solches verbrannt.

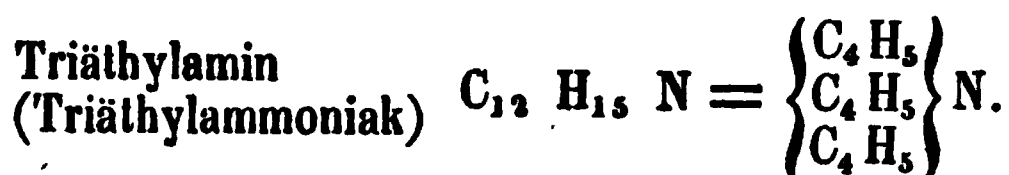
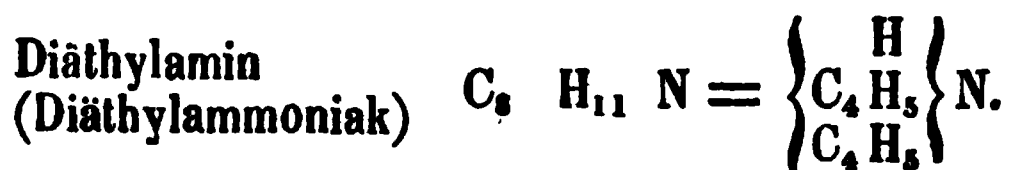
0,1040 Grm. Platinsalz gaben 0,0334 Grm.

| | Theorie | Versuch |
|---|---------|---------|
| Platinprocente eines Triäthylaminsalzes | 32,12 | 32,11. |

Diesem Versuch zufolge, war die Base, welche bei der Destillation mit Kali übergegangen war, reines Triäthylamin. Das Auftreten der undurchsichtigen Krystallkörner zeigt jedoch, daß sich in dieser Reaction noch ein zweiter Körper bildet, dessen sorgfältiges Studium zum klaren Verständniß dieses Processes unumgänglich nothwendig ist. Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Ammoniak bedingt demnach die Bildung der folgenden Reihe von Körpern.





Es kann keinen Augenblick bezweifelt werden, daß sich dieselben Verbindungen in der Methyl- und Amylreihe wiederholen werden. Die ersten Glieder dieser verschiedenen Gruppen sind in der That bereits durch die schönen Untersuchungen von Wurtz bekannt. Auch darf man erwarten, daß der Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff, welche, wie man weiß, in ihrem Verhalten dem Ammoniak bis zu einem gewissen Grade ähnlich sind, unter dem Einflusse der Chlorüre, Bromüre oder Jodüre der Alkoholradicale, ähnliche Reihen arsen- und phosphorhaltiger Basen liefern werden. Die höchst interessanten Körper, welche Paul Thenard entdeckt hat, scheinen diese Erwartung, wenigstens was die Phosphorgruppe anlangt, bis zur Gewissheit zu erheben. Seine merkwürdige Phosphorbase



entspricht in der Phosphor - Methylreihe offenbar dem Triäthylamin.

Auf den vorstehenden Seiten sind nur die Zusammensetzung und die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindungen betrachtet worden. Zur Vervollständigung ihrer Geschichte muß ihr Verhalten zu andern Körper einer sorgfältigen Prüfung unterworfen werden. Das Studium der Imid- und Nitrilbasen — um mich dieses conventionellen Ausdrucks zu bedienen — wird in dieser Beziehung von besonderem Interesse seyn, da uns die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über das Anilin, Methylamin und Aethylamin mit dem Character der Amidbasen bereits ziemlich vertraut gemacht haben. Obwohl alle diese Substanzen im Allgemeinen grofse Aehnlichkeit zeigen, so wird sich nichtsdestoweniger im

Einzelnen eine beträchtliche Verschiedenheit herausstellen, eine Verschiedenheit, welche nicht fehlen wird in der aus vorstehender Untersuchung hervortretenden theoretischen Auffassung sich abzuspiegeln und in manchen Fällen sich anticipiren zu lassen. Obwohl der Gefahr nicht unkundig, welche dem Forscher droht, sobald er über die Auslegung wohl constatirter That-sachen hinausgeht, kann ich mir kaum versagen, mich schon jetzt einigen Speculationen über das wahrscheinliche Verhalten dieser Alkaloïde hinzugeben. In einer früheren Ab-handlung *) habe ich angedeutet, daß die Methoden, welche den Uebergang der Ammoniaksalze in Nitrile vermitteln, auf die Anilinsalze angewendet, ohne Erfolg sind, während der Versuch gezeigt hat, daß letztere ohne Schwierigkeit die den Amiden, Amidsäuren und Imiden analogen Verbindungen hervorbringen. Dieses Resultat ist vollkommen verständlich, wenn wir das Anilin im Lichte einer Amidbase betrachten. In derselben Weise wird sich höchst wahrscheinlich herausstellen, daß die Imidbasen, z. B. das Aethylanilin und Diäthylamin, obwohl noch immer fähig Amide und Amidsäuren zu erzeugen, nicht länger mehr im Stande seyn werden, Verbindungen hervorzubringen, welche den Imiden der Ammoniakreihe entsprechen. In den Nitrilbasen endlich, z. B. dem Diäthylanilin und Triäthylamin, wird sich die Fähigkeit, Abkömmlinge durch Wasserelimination zu liefern, wahrscheinlich auf die Bildung von Amidsäuren beschränken, vielleicht aber auch gänzlich erloschen seyn.

*Beziehungen zwischen den aus dem Anilin und Ammoniak
abgeleiteten Basen und andern Alkaloiden.*

Es ist unmöglich die Geschichte dieser Verbindungen zu verlassen, ohne auf einige bemerkenswerthe Bezüge hinzuweisen, welche diese Substanzen mit andern Körpern von analogen

*) Diese Annal. Bd. LXXIV, S. 38.

Eigenschaften darbieten, auf deren Constitution die vorstehende Untersuchung Licht zu werfen scheint. Die aus dem Anilin abgeleiteten Basen, in Formeln ausgedrückt, die jede besondere Ansicht über die Ordnungsweise der Elemente ausschließt, lassen sich in folgender Tabelle übersichtlich zusammenfassen :

| | |
|-------------------|---|
| Anilin | $C_{12} H_7 N$ |
| Methylanilin | $C_{14} H_9 N = C_{12} H_7 N + C_2 H_2$ |
| Aethylanilin | $C_{16} H_{11} N = C_{12} H_7 N + 2 C_2 H_2$ |
| Methyläthylanilin | $C_{18} H_{13} N = C_{12} H_7 N + 3 C_2 H_2$ |
| Diäthylanilin | $C_{20} H_{15} N = C_{12} H_7 N + 4 C_2 H_2$ |
| Amylanilin | $C_{22} H_{17} N = C_{12} H_7 N + 5 C_2 H_2$ |
| Aethylamylanilin | $C_{24} H_{19} N = C_{12} H_7 N + 7 C_2 H_2$ |
| Diamylanilin | $C_{26} H_{21} N = C_{12} H_7 N + 10 C_2 H_2$ |

Diese Tafel zeigt, daß die fraglichen Alkaloide sich durch $n C_2 H_2$, die Elementardifferenz der verschiedenen Alkohole und ihrer Abkömmlinge von einander unterscheiden; die Reihe steigt, wie man sieht, regelmäßig bis zu dem Glied $C_{12} H_7 N + 5 C_2 H_2$, worauf eine Lücke folgt, indem die Verbindung $C_{12} H_7 N + 6 C_2 H_2$ fehlt. Außerdem werden noch die Glieder $C_{12} H_7 N + 8 C_2 H_2$ und $C_{12} H_7 N + 9 C_2 H_2$ vermißt. Die erste Lücke ließe sich leicht ausfüllen, indem man das Amylamin der Einwirkung des Jodmethyls preis gäbe. Die andern beiden fehlenden Glieder kann man nicht eher erreichen, als bis einige der unbekannten Alkohole aufgefunden sind.

Wenn man diese Formeln genauer betrachtet, so ergibt sich, daß sie mit denen einiger bereits bekannten Basen coincidiren. Die Chemiker kennen die schöne Reaction, durch welche Zinin das Anilin mit dem Benzol verband.



Forschungen in den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie angestellt, haben uns allmähig eine Reihe von

Kohlenwasserstoffen geliefert, welche sich von dem Benzol nur durch $n \text{ C}_2 \text{ H}_2$ unterscheiden und jedes Glied hat bei der Behandlung mit Salpetersäure und darauf folgender Einwirkung von Reductionsmitteln die Bildung einer correspondirenden Base vermittelt. Wir sind bereits im Besitze von folgenden Reihen:

| | | |
|--------------|--|---|
| Benzol | $\text{C}_{12} \text{ H}_6$ | |
| Toluol | $\text{C}_{14} \text{ H}_8$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_6 + \text{C}_2 \text{ H}_2$ |
| Xylol | $\text{C}_{16} \text{ H}_{10}$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_6 + 2 \text{ C}_2 \text{ H}_2$ |
| Cumol | $\text{C}_{18} \text{ H}_{12}$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_6 + 3 \text{ C}_2 \text{ H}_2$ |
| Cymol | $\text{C}_{20} \text{ H}_{14}$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_6 + 4 \text{ C}_2 \text{ H}_2$ |
| Anilin | $\text{C}_{12} \text{ H}_7 \text{ N}$ | |
| Toluidin | $\text{C}_{14} \text{ H}_9 \text{ N}$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_7 \text{ N} + \text{C}_2 \text{ H}_2$ |
| Xylidin *) | $\text{C}_{16} \text{ H}_{11} \text{ N}$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_7 \text{ N} + 2 \text{ C}_2 \text{ H}_2$ |
| Cumidin **) | $\text{C}_{18} \text{ H}_{13} \text{ N}$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_7 \text{ N} + 3 \text{ C}_2 \text{ H}_2$ |
| Cymidin ***) | $\text{C}_{20} \text{ H}_{15} \text{ N}$ | $= \text{C}_{12} \text{ H}_7 \text{ N} + 4 \text{ C}_2 \text{ H}_2$ |

Vergleichen wir die Formeln dieser letzten Verbindungen mit denen, welche die aus dem Anilin durch Einwirkung von Aethyl- und Methylverbindungen abgeleiteten Körper repräsentiren, so stellt sich eine vollkommene Uebereinstimmung heraus. Das Toluidin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Methylanilin; das Xylidin, Cumidin und Cymidin werden durch dieselben Formeln ausgedrückt, wie das Aethylanilin, Methyläthylanilin und Diäthylanilin. Es warf sich die Frage auf, sind diese

*) Unveröffentlichte Untersuchungen von Cahours. Dieser unermüdliche Chemiker hat neuerdings den lang vermissten Kohlenwasserstoff:



unter den Destillationsproducten des Holzes aufgefunden. Er verhält sich wie das Benzol und dessen Genossen. Er geht auf die gewöhnliche Weise in Nitroxylol und Xylidin über.

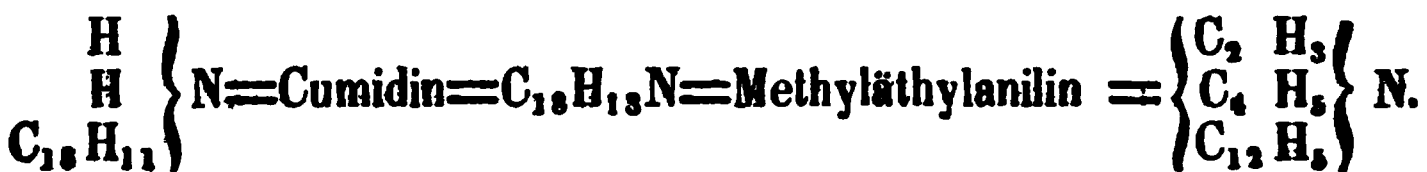
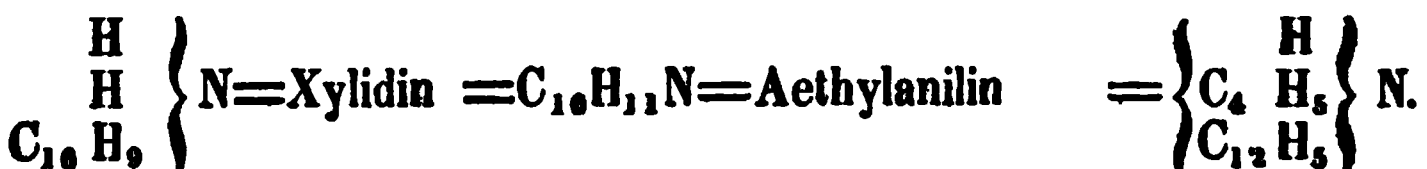
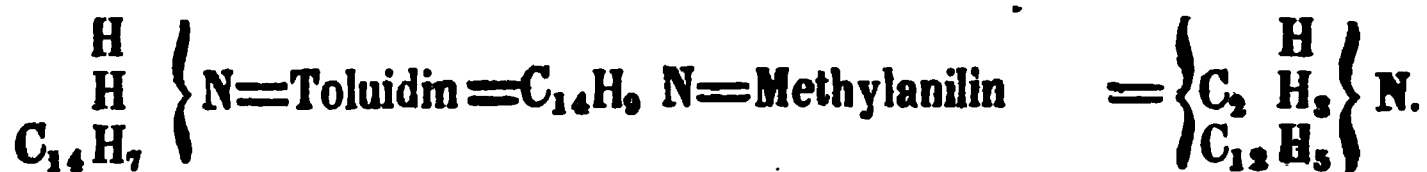
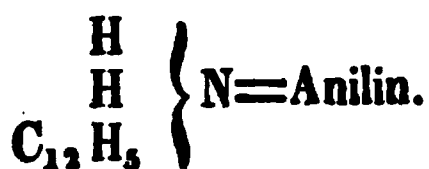
**) Ueber das Cumidin, eine neue organische Base; von E. C. Nicholson. Diese Annalen Bd. LXV, S. 58.

***) Theilweise von Hrn. Noad untersucht.

Körper identisch oder sind sie nur einander isomer? Ich habe die Eigenschaften des Toluidins aufs sorgfältigste mit denen des Methylanilins, und ebenso das Methyläthylanilin mit dem Cumidin verglichen. Diese Substanzen sind isomer, aber nicht identisch. Der auffallendste Unterschied stellt sich in den Charakteren des Toluidins und Methylanilins heraus. Ersteres ist ein schön krystallinischer Körper, der bei 198° siedet und ziemlich schwer lösliche, vollkommen stabile Salze mit den meisten Säuren und ein prächtiges orangegelbes Platinsalz liefert, welches man ohne Zersetzung in siedendem Wasser auflösen kann. Wir kennen kein Verfahren diesen Körper in Anilin zu verwandeln. Das Methylanilin auf der andern Seite ist eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit, deren Salze sich durch ihre Löslichkeit und durch die Neigung auszeichnen, sich unter Rückbildung von Anilin zu zerlegen (S. 150). Das Platinsalz, frisch bereitet, ist blafsgelb, dunkelt aber alsbald und schwärzt sich ehe eine Stunde vergeht. Kaum weniger unähnlich sind sich das Cumidin und das Methyläthylanilin, obgleich beide Flüssigkeiten sind. Hinsichtlich der Einzelheiten verweise ich auf Nicholson's Abhandlung und auf was ich weiter oben hinsichtlich des Methyläthylanilins gesagt habe (S. 152). Die Menge von letzterer Substanz, welche ich zur Verfügung hatte, war nicht hinreichend, um den Siedpunkt dieser Flüssigkeit zu nehmen; allein wenn man sich erinnert, daß das Aethylanilin bei 204° siedet, und daß die Einführung des Methyls in das Anilin den Siedpunkt der letzteren etwa um 10° steigerte, so läßt sich mit einiger Sicherheit annehmen, daß das Methyläthylanilin nicht viel höher als 214° , d. h. 11° niedriger siedet als das Cumidin, dessen Siedepunkt von Nicholson zu 225° beobachtet worden ist. Eine genauere Beschreibung des Xylidins ist bis jetzt nicht veröffentlicht worden, allein ich hege nicht den geringsten Zweifel, daß Hr. Cahours die

Eigenschaften seiner Base von denen des Aethylanilins wesentlich abweichend finden wird.

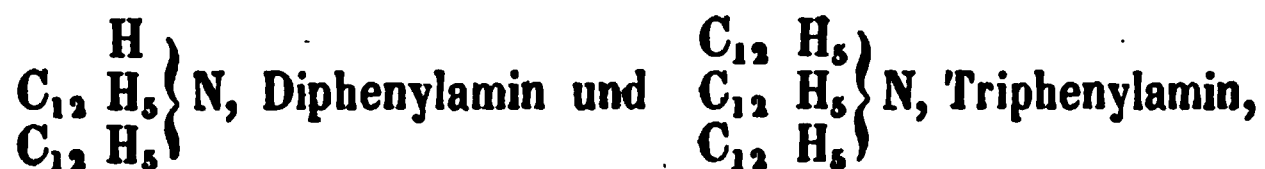
Das Toluidin, das Xylidin und Cumidin, welche dem Anilin nicht nur in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, sondern auch in ihrer Abstammung von Kohlenwasserstoffen gleichen, gehören offenbar zu der Klasse von Alkaloiden, für welche ich provisorisch den Namen Amidbasen beibehalten habe, während die von dem Anilin abgeleiteten Alkaloide entweder Imid- oder Nitrilbasen sind. Die Verschiedenheit der Eigenschaften beruht auf einer Differenz in der molekulären Constitution *), die sich durch einen Blick auf folgende Tabelle übersehen läßt.



Diese Formeln supponiren die Existenz einer Reihe homologer Radicale, welche zu den zugehörigen Verbindungen in demselben Verhältniß stünden, wie die Radicale Methyl, Aethyl etc. zu den Alkoholen der Gruppe $\text{C}_n \text{H}_{n+1} \text{O}_2$. In

*) Eine ähnliche Erklärung dürfte wohl die merkwürdige Isomerie des Anilins und Picolins finden, welche beide zusammen mit den Destillationsproducten organischer Körper auftreten. Das Picolin ist vielleicht eine Imidbase, oder mag verschiedene Radicale enthalten. Dasselbe gilt für die von Stenhouse durch trockne Destillation der Bohnen erhaltene Base, falls sich dieselbe, wie es fast den Anschein hat, dem Nicotin isomer erweisen sollte.

einer früheren Abhandlung habe ich hervorgehoben, wie diese Analogie sich mit jeder neuen Thatsache klarer herausstellt. Die Bromüre und Jodüre dieser Radicale sind bis jetzt nicht bekannt, sie scheinen sich unter den Verhältnissen, welche die entsprechenden Verbindungen der gewöhnlichen Alkohole erzeugen, nicht zu bilden, allein sie können jeden Tag unter anderen Bedingungen aufgefunden werden. Die Entdeckung dieser Körper würde uns neue Verfahrungsweisen für die Darstellung der fraglichen Alkaloide an die Hand geben, denn es läßt sich kaum bezweifeln, daß sie unter dem Einflusse des Ammoniaks mit derselben Leichtigkeit in die zugehörigen Basen übergehen werden, wie wir diess bei dem Brom- und Jodäthyl gesehen haben. Wir dürfen hoffen auf diesem Wege die Imid- und Nitrilglieder dieser Radicale, die sich bis jetzt auf keinem andern Wege gewinnen ließen, in der Phenylreihe z. B. die Glieder



zu erreichen, deren Darstellung, wie im Eingang dieser Abhandlung erwähnt wurde, durch die Einwirkung des Phenylalkohols auf Anilin bei höherer Temperatur vergeblich angestrebt wurde.

Die Ansicht, welche ich im Vorstehenden hinsichtlich der Constitution des Toluidins, Xylidins und Cumidins und der ihnen isomeren Basen ausgesprochen habe, dürfte sich ohne Schwierigkeit durch Thatsachen stützen lassen. Die Einwirkung des Bromäthyls auf diese Substanzen scheint ganz geeignet diese Frage zu entscheiden. Diese Basen werden unter dem Einflusse der Alkoholbromide die Bildung ähnlicher Reihen von Alkaloïden veranlassen, wie sie aus dem Anilin erhalten worden

sind. Es mag hier schon jetzt erwähnt werden, daß das Verhalten des Toluidins und Cumidins in dieser Beziehung im Augenblick in meinem Laboratorium studirt wird. Bereits hat sich herausgestellt, daß die Einführung eines Aethyläquivalentes in das Toluidin ohne Schwierigkeit gelingt; die Versuche sind noch nicht weit genug gediehen, um dasselbe hinsichtlich des zweiten Aeq. zu affirmiren. Das Alkaloid, welches sich durch die Einwirkung des Bromäthyls auf das Toluidin bildet, hat die Formel :

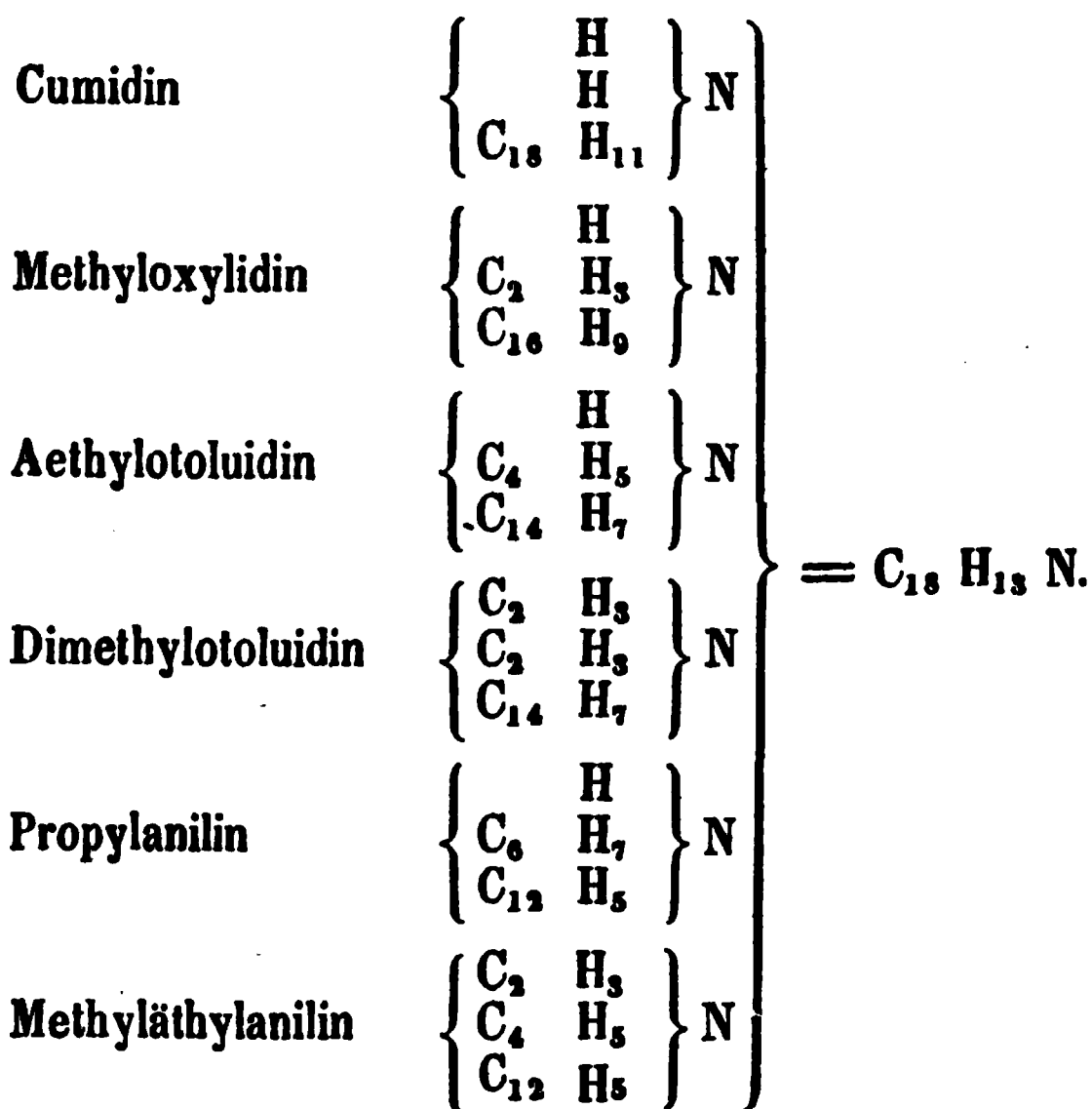


so daß wir bereits im Besitze dreier Basen von genau derselben Zusammensetzung sind, des Aethyltoluidins, des Methyläthylanilins und Cumidins. Und hier kann ich nicht umhin auf die wunderbare Mannichfaltigkeit isomerer Verbindungen hinzuweisen, zu welcher eine weitere Fortsetzung dieser Untersuchungen nothwendig führen muß. Man sieht auf den ersten Blick, daß sich Körper von der Formel :



auch durch Einschabung von 1 Aeq. Methyl in das Xylidin oder von 2 Aeq. Methyl in das Toluidin, oder endlich dadurch werden erhalten lassen, daß man das Radical (Propyl), welches dem fehlenden Alkohol der Propionsäure *) zugehört, auf das Anilin fixirt. Wir erhalten auf diese Weise *sechs* Alkaloide von derselben Formel, allein in ihrer Constitution wesentlich verschieden.

*) Ein passenderer Name, den Dumas, Malaguti und Leblanc (Compt. rend. XXV, 656) für die Metacetonsäure vorgeschlagen haben; sie ist das erste Glied der Säurereihe $C_n H_n O_4$, welches den Character einer *fetten* Säure bietet, insofern es sich als Oelschichte aus seinen Lösungen abscheidet und Salze bildet, welche Fettglanz besitzen.



Diese Anzahl vermehrt sich natürlich, je höher wir uns auf der Leiter der organischen Verbindungen erheben. Auf jeder Sprosse treten zwei neue Glieder zu, so daß wir bei dem Diamylanilin



angelangt, mit nicht weniger als *zwanzig* Basen zusammen-treffen, die der Fortschritt der Wissenschaft nicht fehlen wird, ins Daseyn zu rufen. — Ein schlagendes Beispiel von der Einfachheit in der Mannichfaltigkeit, welche die Schöpfungen der organischen Chemie characterisirt.

Nicht weniger zahlreiche Isomerien werden die Basen darbieten, welche sich, durch den Eintritt der Alkoholradicale C_nH_{n+1} allein, bilden, sobald sich erst die Reihe der Alkohole selbst mehr vervollständigt haben wird. Das Aethylamin ist dem Dimethylamin isomer, das Diäthylamin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Methylopropylamin, eine Base, welche Aethyl und Propyl (das Alkoholradical der Propionreihe) enthält, wie

das Dimethyläthylanilin und endlich wie das Butylamin. Einige Chemiker sind geneigt als letzteres die flüchtige Base zu betrachten, welche Dr. Anderson *) unter den Producten der trocknen Destillation thierischer Materien aufgefunden und unter dem Namen Petinin beschrieben hat. Dr. Anderson nahm für diesen Körper die Formel :



an, allein es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich bei einer Wiederholung der Analyse ein weiteres Wasserstoffäquivalent herausstellen wird.

In ähnlicher Weise wird man eine große Anzahl von Basen darstellen, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Triäthylamin haben; Capronamin, Methylamylamin, Aethylbutylamin, Dipropylamin und eine Menge anderer.

Indem ich diese Abhandlung schliesse, die in Folge der zahlreichen Versuchseinzelheiten, welche ich mitzutheilen hatte, beinahe über legitimen Umfang hinaus angeschwollen ist, kann ich nicht umhin noch kurz auf die Hülfe hinzudeuten, welche dem Studium der natürlichen Alkaloide aus der Ausführung ähnlicher Untersuchungen möglicherweise erwachsen kann. Ich bin, wie bereits gesagt, weit entfernt, dem Chinin und Morphin eine ähnlich einfache Constitution beilegen zu wollen, wie den in dieser Abhandlung beschriebenen Körpern. Die Erfahrung hat gelehrt, daß sich der Typus



in mannichfacher Weise andere elementare Gruppen aneignen kann, ohne seinen ursprünglichen Character einzubüßen. Das Cyananilin, das Melanilin und das Dicyanomelanilin, sowie ihre

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 36.

homologen Genossen sind scharf gezeichnete Beispiele dieser zunehmenden Zusammengesetztheit. Die natürlichen Basen mögen eine noch verwickeltere Zusammensetzung besitzen. Allein eine Reihe wohlausgedachter Versuche wird nicht verfehlen, die Constitution dieser Verbindungen an den Tag zu bringen und uns auf diese Weise in den Stand setzen, sie in derselben Weise aufzubauen, wie dies bei den Alkoholbasen möglich ist.

Die kräftige und scharf bestimmte Wirkung des Bromäthyls, welche ich in dem Vorhergehenden angedeutet habe, dürfte, glaube ich, in der Lösung dieses Problems von einigem Nutzen seyn. Mit ihrer Hülfe liesse sich der Substitutionszustand ermitteln, in welchem das Ammoniak in einer gegebenen Verbindung existirt, ob als Amid, als Imid, oder als Nitril. Vorläufige Versuche mit einigen natürlichen Alkaloiden angestellt, mit dem Nicotin und Coniin z. B., welche allerdings der Anilingrouppe näher stehen als dem Chinin und Morphin, scheinen in dieser Beziehung erhebliche Resultate zu versprechen. Diese Substanzen enthalten offenbar noch basischen Wasserstoff, sie werden von dem Bromäthyl rasch angegriffen unter Bildung der bromwasserstoffsäuren Salze zweier neuer Basen; das Salz des Nicotinabkömmlings wird in grossen schönen Krystallen erhalten. Eine Anwendung desselben Verfahrens auf die Alkaloide der Chinarinde und auf die Basen der Reihe $C_n H_{n+1} NO_4$ (Glycocin, Sarcosin, Leucin) deren Constitution noch immer zweifelhaft ist, könnte wohl zu ähnlichen Resultaten führen. Diese Körper, complicirt wie sie uns eben erscheinen, dürften bei genauerer Prüfung vielleicht eine unerwartete Einfachheit zeigen. Es ist hier der Ort an das merkwürdige Verhalten zu erinnern, welches einige natürliche Alkaloide unter dem Einflusse starker Agentien dargeboten haben und wonach man beinahe glauben sollte, dass verschiedene derselben, das Brucin und Narcotin z. B., in der That eine Methyl oder Aethylverbindung enthalten. Das Auftreten des

Methyls oder Aethyls in natürlichen Basen könnte uns kaum befremden. Die Genesis des Methylalkohols, in dem Destillationsprocesse des Holzes, ist noch immer in undurchdringliches Dunkel gehüllt; wir wissen nicht ob er ein Zerstörungsproduct, oder ob er im Holz präexistirte. Jedenfalls haben Cahours' schöne Untersuchungen über das Gaultheriaöl dargethan, daß Methylverbindungen in dem Organismus von Pflanzen ausgeschieden werden. Diese und ähnliche Verbindungen könnten beim Zusammentreffen mit dem im Saft der Pflanzen stets vorhandenen Ammoniak leicht die Bildung zahlreicher Substitutionsproducte vermitteln.

Da indessen die Frage, ob das Brucin und Narcotin wirklich Alkoholverbindungen enthalten, noch immer in der Schwebe ist, so mögen Speculationen über die Bildung der natürlichen Alkaloïde, wie die obigen, füglich bis zur Entscheidung derselben aufgeschoben werden.

Zum Schlusse füge ich eine übersichtliche Zusammenstellung der aus dem Ammoniak abgeleiteten Verbindungen bei, aus welcher die Hauptzüge der vorstehenden Untersuchung schärfer hervortreten werden, als aus einer kurzen Recapitulation der einzelnen Thatsachen.

| Typus. | Amidbasen. | Imidbasen. | Nitrilbasen. |
|---|-----------------------------------|---|---|
| moniak $\left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N. \\ \\ \end{matrix} \right\}$ nin) | Anilin (Phenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H & H & H \\ H & H & H \\ H & H & H \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Aethylanilin (Aethylphenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Diäthylanilin (Diäthylphenylamin) |
| | Chloranilin (Chlorophenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H & H & H \\ H & H & H \\ H & H & H \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Aethylochloranilin (Aethylchlorophenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Methyläthylanilin (Methyläthylphenylamin) |
| | Bromanilin (Bromophenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H & H & H \\ H & H & H \\ H & H & H \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Aethylbromanilin (Aethylbromophenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H_{11} & H_{11} & H_{11} \\ H_{11} & H_{11} & H_{11} \\ H_{11} & H_{11} & H_{11} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_{10} \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Diamylanilin (Diamylphenylamin) |
| | Nitrilanilin (Nitrophenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H & H & H \\ H & H & H \\ H & H & H \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Aethylnitrilanilin (Aethylnitrophenylamin) | $\left\{ \begin{matrix} H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_{10} \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Aethylamylanilin (Aethylamylphenylamin) |
| moniak $\left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N. \\ \\ \end{matrix} \right\}$ nin) | Aethylamin (Aethylammoniak) | $\left\{ \begin{matrix} H & H & H \\ H & H & H \\ H & H & H \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_4 \end{matrix} \right\}$ Diäthylamin (Diäthylammoniak) | $\left\{ \begin{matrix} H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_4 \\ C_{12} \end{matrix} \right\}$ Diäthylchloranilin (Diäthylchlorophenylamin) |
| | | | $\left\{ \begin{matrix} H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \\ H_3 & H_3 & H_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_4 \\ C_4 \\ C_4 \end{matrix} \right\}$ Triäthylamin (Triäthylammoniak) |

Ueber das Phloridzin; von *Gustav Roser*.

Im Jahr 1839 hat Stafs eine grössere Abhandlung über das Phloridzin bekannt gemacht (*Annal. de chimie et de physique* Bd. 69, S. 367; *Annalen der Chemie u. Pharmacie* Bd. 39, S. 192). Er stellte eine Formel für dasselbe auf, welche damals Liebig modificiren zu müssen glaubte, weil die augenscheinliche Verwandtschaft des Phloridzins mit dem Salicin ihn veranlafste, eine Formel zu wählen, welche sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff von der damals geltenden Formel des Salicins unterscheidet, und weil die von ihm vorgeschlagene Formel besser zu den Resultaten der Analyse einer Bleiverbindung des Phloridzins paßt. Seither ist diese Frage noch nicht entschieden worden; es schien daher wünschenswerth, von Neuem Untersuchungen darüber anzustellen, welche von beiden Formeln die richtige seyn dürfte.

Es fand sich im Laboratorium in Gießen eine grössere Parthie bei einer früheren Gelegenheit bereitetes rohes Phloridzin vor. Dasselbe war aber dunkel gefärbt durch Beimengung einer extractartigen Substanz, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle nicht völlig entfernt werden konnte. Es wurde daher folgender Weg zur Reinigung eingeschlagen: das Phloridzin wurde in heissem Wasser gelöst und einige Zeit lang mit Zusatz von etwas Leim gekocht, worauf sich der grösste Theil des fremden Körpers als eine zähe braune Masse an die Wände des Gefäßes anlegte. Die abgegossene Flüssigkeit wurde dann mit Alaun versetzt und mit Kalk neutralisirt, der sich bildende Niederschlag enthielt wieder viel von der fremden verunreinigenden Substanz, und die Krystalle, die jetzt anschossen, waren ziemlich farblos. Ganz rein konnten sie aber nur erhalten

werden, nachdem die Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt worden war, wodurch zuerst die fremden Substanzen gefällt werden, ehe das Phloridzin selbst niedergeschlagen wird. Die Krystalle, welche aus der mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung anschossen, wurden dann noch so lange umkrystallisirt, bis beim Verbrennen keine Asche mehr zurückblieb. Eine Elementaranalyse lieferte dann auch dieselben Zahlen, wie sie sich bei früheren Analysen herausgestellt haben.

0,277 Grm. gaben 0,548 Grm. CO_2 und 0,154 HO

in Procenten : = 53,95 C

6,17 H

39,88 O.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde von Stafs eine Bleiverbindung des Phloridzins dargestellt und analysirt. Die Resultate sind aber, wie Liebig bemerkt (Annalen Chem. u. Pharmac. Bd. 30, S. 218) einigermaßen ungewöhnlich, indem für 3 Aequivalente Wasser im getrockneten Phloridzin 4 Aeq. Bleioxyd eintreten würden. Ich habe nicht dieselben Resultate erhalten, wie Stafs und habe mich überzeugt, daß es mehrere Verbindungen des Phloridzins mit Bleioxyd giebt, welche schwierig von einander zu trennen sind und daher nicht für die Festsetzung des Atomgewichts maßgebend seyn dürften. Ueberhaupt kommt man ja in neuerer Zeit davon ab, Bleiverbindungen zur Atomgewichtsbestimmung zu wählen, da man weiß, wie z. B. die Essigsäure schon in so verschiedenen Verhältnissen sich mit Bleioxyd verbinden kann; noch mißlicher muß es natürlich seyn bei zusammengesetzteren Substanzen, die keinen ausgesprochen sauren Character haben, wie das Phloridzin. Die Silberverbindung zersetzt sich so leicht, daß auch sie nicht zur Atomgewichtsbestimmung taugt.

Ich habe daher auf einem andern Weg versucht, die Formel des Phloridzins festzustellen. Die Zersetzung desselben durch Säuren konnte Anhaltspunkte dazu liefern. Wenn Phloridzin

mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erwärmt wird, so zerlegt es sich in Zucker und Phloretin, das sich ausscheidet, ohne daß ein anderer Körper nebenbei gebildet wird. Wenn es möglich ist, die Quantität des gebildeten Zuckers genau zu bestimmen, so müßte sich hieraus leicht das Atomgewicht des Phloridzins folgern lassen.

Zur Bestimmung des Zuckers versuchte ich zuerst die von Krock er vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Stärkmehls im Mehl u. s. w. anzuwenden. Ungefähr 2 Gramm Phloridzin wurden mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, nach dem Erkalten das Phloretin abfiltrirt, die Zuckerlösung mit der nöthigen Menge neutralen weinsauren Kalis versetzt und im Fresenius'schen Apparat mit Hefe zusammengestellt. Es wurden alle die Maafsregeln beobachtet, welche in Krock er's Abhandlung vorgeschrieben sind; es gelang aber nicht übereinstimmende Resultate zu bekommen.

Ich muß übrigens bemerken, daß es mir auch nie ganz gut gelang, bei dem Versuch, das Stärkmehl nach Krock er's Methode zu bestimmen, genau die der Theorie entsprechende Kohlensäuremenge zu erhalten und ebenso gelingt es nicht immer, bei einem Probeversuch mit einer abgewogenen Menge Rohrzucker befriedigende Resultate zu bekommen. Der Grund liegt wohl darin, daß, wie Fehling gezeigt hat, die Verwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Säuren nicht so leicht und rasch vor sich geht, als man bisher angenommen hat. Auch die vollständige Verwandlung des Stärkmehls in Zucker durch Schwefelsäure hat oft Schwierigkeiten und die Reaction mit Jod, welche Krock er anwendet, um sich von dieser vollständigen Verwandlung zu überzeugen, ist durchaus nicht scharf und kann sehr täuschen.

Eine zweite Methode, um den Zucker zu bestimmen, ist die mit einer titrirten Kupferlösung, welche neuerdings vielfach angewendet wird. Zur Darstellung einer solchen Flüssigkeit

befolgte ich die Vorschrift, welche in Kersting's Untersuchung einiger Weine der Bergstrasse gegeben ist (diese Annalen Bd. LXX, S. 250). Das Phloridzin wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung vom Phloretin abfiltrirt, mit Natron gesättigt, angemessen verdünnt und davon so lange zu 10 Cubikcentimetern der Kupferlösung zugesetzt, bis diese völlig zersetzt waren. Ich erhielt auf diese Art unter sich übereinstimmende Resultate, aber nicht die Menge Zucker, welche jedenfalls erhalten worden seyn mußte, ob die eine oder die andere Formel für das Phloridzin angenommen wird. Der Fehler lag in der Bereitung der Probelösung von Zucker, welche zum Titriren der Kupferflüssigkeit angewendet worden war. Es muß hierbei durchaus reiner Traubenzucker angewendet werden und ist die Methode zu verwerfen, wobei Rohrzucker mit Säure in Traubenzucker umgewandelt wird. — Es zeigte sich ferner, daß die vollständige Zersetzung des Phloridzins nur nach längerer Digestion mit Säure erfolgt, denn ich fand immer mehr Zucker, je länger das Digeriren fortgesetzt wurde, bis endlich nach 4tägigem Stehenlassen ein Maximum erreicht wurde und die Quantität sich wieder etwas verringerte, wenn man es noch länger fortsetzen wollte.

0,6 bis 1,0 Gramm getrocknetes Phloridzin wurden mit etwa 20 Gramm Wasser übergossen, 50 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und so 4 Tage lang auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde das Phloretin abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis die Schwefelsäure vollständig entfernt war. Die Lösung wurde dann mit Natron gesättigt, auf ein bestimmtes Volumen (150 oder 200 Cubikcentimeter) verdünnt und nun aus einer Bürette so lange zu der kochenden Kupferlösung (10 Cubikcentimeter) gegossen, bis diese vollständig entfärbt und alles Kupfer als Kupferoxydul niedergeschlagen war.

Man überzeugt sich hiervon am besten, indem man eine

Probe abfiltrirt und mit Ferrocyankalium und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Diese Reaction ist empfindlicher als die mit Schwefelwasserstoff. Das von Kersting vorgeschlagene, mit Ferrocyankalium getränkte Papier ist deßwegen nicht anwendbar, weil die damit zu prüfende Flüssigkeit stark alkalisch ist und Ferrocyankalium in solchen Lösungen das Kupfer nicht anzeigt.

Es versteht sich von selbst, daß ich sowohl das Phloridzin für sich, als das Phloretin prüfte, ob sie nicht selbst zersetzend auf die Kupferlösung einwirkten, dies war aber nicht im Mindesten der Fall.

Ich erhielt auf diese Art folgende Mengen Zucker :

| | | | | |
|-----------------------|-------|-------------------|---|-----------|
| 0,876 Grm. Phloridzin | gaben | 0,357 Grm. Zucker | = | 40,77 pC. |
| 0,772 „ „ „ | | 0,326 „ „ | | 42,23 „ |
| 0,740 „ „ „ | | 0,2985 „ „ | | 40,34 „ |
| 0,730 „ „ „ | | 0,3125 „ „ | | 42,80 „ |
| 0,699 „ „ „ | | 0,294 „ „ | | 42,06 „ |
| 0,674 „ „ „ | | 0,2884 „ „ | | 42,80 „ |
| 1,044 „ „ „ | | 0,4285 „ „ | | 41,05 „ |
| 0,849 „ „ „ | | 0,357 „ „ | | 42,07 „ |

Das Phloridzin liefert hiernach im Mittel 41,76 pC. Zucker, was ziemlich mit der von Liebig vorgeschlagenen Formel übereinstimmt, nach welcher Phloridzin $C_{42} H_{25} O_{20}$ bei seiner Zersetzung 1 Aeq. Zucker $C_{12} H_{12} O_{12}$ oder 41,19 pC. giebt. Nach Stafs bildet sich aus 1 Aequivalent trockenen Phloridzin $= C_{32} H_{18} O_{18}$, $\frac{2}{3}$ Aeq. Zucker $C_6 H_6 O_6$, was 36,36 pC. entsprechen würde.

Nimmt man an, was gewiß das Einfachste ist, daß ein Aequivalent Traubenzucker bei der Zersetzung des Phloridzins gebildet wird, so entsprechen die in 41,76 pC. Zucker enthaltenen 16,7 C 12 Aequivalenten C. Für das zweite Zersetzungsproduct des Phloridzins, das Phloretin, bleiben, dann 58,3 (Mittel der Analysen von Stafs für trockenes Phloridzin) — 16,7 = 41,6 C übrig, welche, wenn 17,6 = 12 Aeq.

sind (29,89), 30 Aeq. C. entsprechen müßten. Hiernach ergibt sich für das Phloretin die Formel $C_{30} H_{15} O_{10}$, da die Analyse desselben Zahlen liefert, deren einfachste Ausdrucksweise $C_6 H_3 O_2$ wäre.

Ich habe folgende Zahlen erhalten :

0,249 Grm. Phloretin mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt gaben 0,597 CO_2 und 0,120 HO.

0,450 Grm. Phloretin gaben 1,073 CO_2 und 0,211 HO.

| | | | berechnet |
|---|-------|-------|-----------|
| C | 65,35 | 65,03 | 65,41 |
| H | 5,31 | 5,21 | 5,41 |
| O | 29,39 | 29,76 | 29,09. |

Das trockene Phloridzin bekommt dann die Formel $C_{42} H_{25} O_{20}$, welche mit den Resultaten der verschiedenen Analytiker übereinstimmt; das krystallisirte enthält 4 Aeq. Wasser $C_{42} H_{29} O_{24}$. Das Phloretin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; es kann daher dadurch, daß man es aufammelt und seine Menge bestimmt, eine annähernde Controle der ersten Bestimmungen gemacht werden.

2,865 Grm. Phloridzin gaben 1,697 Gramm, 59,23 pC. Phloretin.

| | | | | | | | | |
|-------|---|---|---|-------|---|-------|---|---|
| 0,800 | " | " | " | 0,474 | " | 59,25 | " | " |
| 0,740 | " | " | " | 0,449 | " | 60,47 | " | " |
| 0,674 | " | " | " | 0,408 | " | 60,53 | " | " |
| 1,215 | " | " | " | 0,729 | " | 60,00 | " | " |
| 1,044 | " | " | " | 0,639 | " | 61,20 | " | " |
| 0,849 | " | " | " | 0,508 | " | 59,82 | " | " |
| 0,776 | " | " | " | 0,526 | " | 60,04 | " | " |
| 0,803 | " | " | " | 0,484 | " | 60,27 | " | " |

Im Mittel giebt hiernach das Phloridzin 60,46 pC. Phloretin. Der Theorie nach müßten es 62,9 pC. seyn, da es aber nicht ganz unlöslich in Wasser ist, so konnte nicht die ganze Menge erhalten werden. Nach Stafs Formel entstehen aus $C_{32} H_{18} O_{15}$:

Zucker $C_6 H_8 O_6$

Phloretin $C_{24} H_{11} O_8 = 66,09 \text{ pC. Phloretin.}$

Ich versuchte auch die Menge Zucker zu bestimmen, welche durch die analoge Zersetzung des Salicins gebildet wird. Die vollständige Zersetzung des Salicins ist aber so schwierig und dauert so lange, daß ich nicht erstaunt war, nie übereinstimmende Resultate zu bekommen. Hätte ich auf diese Art die Zusammensetzung des Salicins, wie sie auf anderem Wege gefunden worden ist, bestätigen können, so wäre dies freilich die beste Controle dafür gewesen, daß das Atomgewicht des Phloridzins auf diesem Weg richtig gefunden werden muß.

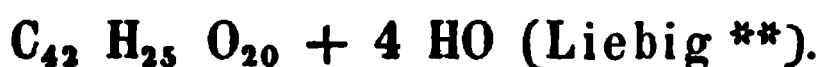
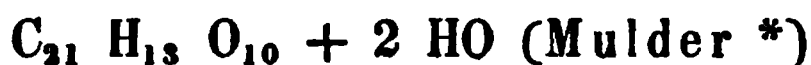
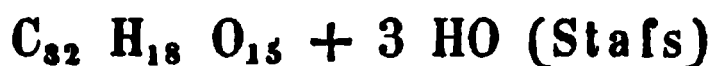
Da das Salicin in seiner wässerigen Lösung durch Säuren schwierig vollständig zerlegt wird, so versuchte ich es auch, indem ich in eine alkoholische Lösung von Salicin Chlorwasserstoffgas leitete. Es bildet sich hierbei eine prächtig purpurrothe Flüssigkeit, welche, wenn man sie mit Wasser vermischt, ein rothes Pulver fallen läßt, welches sich gegen Reagentien wie das von Piria beschriebene Saliretin verhält und auch dieselbe Zusammensetzung hat.

Notiz über die chemische Formel des Phloridzins; von *A. Strecker*.

Die sorgfältige Untersuchung von Stafs *) über die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte des Phloridzins hat die ersten Anhaltspunkte zur Feststellung der Formel des Phloridzins gegeben. Daß die Data, deren man bei der Aufstellung der Formel bedurfte, übrigens zur bestimmten Ent-

*) Diese Annl. Bd. XXX, S. 192.

scheidung nicht hinreichen, möchte sich schon daraus ergeben, daß nach dem Bekanntwerden der Untersuchung von Stafs, drei sehr abweichende Formeln für das Phloridzin aufgestellt wurden :



Für das Phloretin sind ferner die Formeln aufgestellt worden :



Die vorstehenden Versuche des Hrn. Roser geben nun neue Anhaltspunkte ab und gestatten, wie mir scheint, eine definitive Erledigung dieser Frage. Wie Hr. Roser angiebt, zeigen die Bestimmungen der durch Zersetzung des Phloridzins mit Säuren erhaltenen Zuckermenge auf das Bestimmteste, daß auf 1 Aeq. gebildeten Zucker (C_{12}) in dem Phloridzin 42 Aeq. Kohlenstoff enthalten sind. Sie sprechen also in dieser Beziehung für die von Liebig aufgestellte Formel. Da übrigens zur Zeit der Veröffentlichung der Formeln (1839) dieselben nach dem alten Aequivalent des Kohlenstoffs ($C = 76,437$) berechnet wurden, so ist eine kleine Correction nothwendig, und die nach dem richtigeren Aequivalent des Kohlenstoffs berechneten Analysen, ergeben die Formel des Phloridzins zu : $C_{42} H_{24} O_{20} + 4 HO$, wie folgende Zusammenstellung der nach $C = 6$ umgerechneten Analysen ***) zeigt.

*) Jour. f. pract. Chem. Bd. XVII, S. 300.

**) Diese Annal. Bd. XXX, S. 217.

***) Bei der Analyse der folgenden Substanzen wurden von einigen Chemikern zum Theil abweichende Resultate erhalten; ich habe, da nur eine Zusammensetzung die richtige seyn kann, den von Stafs gefundenen Zahlen vorzugsweise Vertrauen geschenkt.

I. *Phloridzin*, krystallisirtes $C_{42} H_{24} O_{20} + 4 HO$.

| | berechnet | | gefunden | | | | | | |
|-----------------|-----------|--------|----------|------|------|------|--------|------|-------|
| | | | Staß | | | | Mulder | | Roser |
| C ₄₂ | 252 | 53,4 | 53,0 | 53,2 | 53,4 | 53,3 | 53,2 | 52,8 | 53,9 |
| H ₂₈ | 28 | 5,9 | 6,1 | 6,2 | 6,0 | 6,2 | 6,1 | 6,1 | 6,2 |
| O ₂₄ | 192 | 40,7 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 472 | 100,0. | | | | | | | |

Das bei 100° getrocknete Phloridzin besitzt die Formel $C_{42} H_{24} O_{20}$; das krystallisirte Phloridzin enthält hiernach 4 Aeq. Krystallwasser; oder es ist :

| | berechnet | | gefunden | | | | |
|------------------------|-----------|--------|----------|-----|--------|-----|----------|
| | | | Staß | | Mulder | | Marchand |
| $C_{42} H_{24} O_{20}$ | 436 | 92,4 | — | — | — | — | — |
| + 4 HO | 36 | 7,6 | 7,7 | 7,9 | 7,7 | 7,9 | 7,7 |
| | 472 | 100,0. | | | | | |

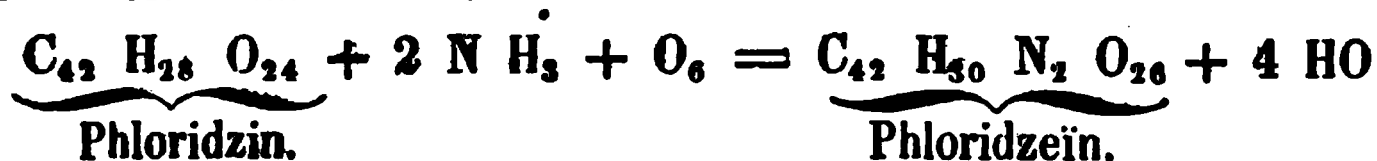
Die Zusammensetzung des getrockneten Phloridzins ist ferner :

| | berechnet | | gefunden (Staß) | | |
|----------|-----------|--------|-----------------|------|------|
| | | | | | |
| C_{42} | 252 | 57,8 | 57,4 | 57,7 | 57,3 |
| H_{24} | 24 | 5,5 | 5,7 | 5,7 | 5,6 |
| O_{20} | 160 | 36,7 | — | — | — |
| | 436 | 100,0. | | | |

II. *Phloretin* : $C_{30} H_{14} O_{10}$.

| | berechnet | | gefunden | | | | |
|----------|-----------|--------|----------|------|------|-------|------|
| | | | Staß | | | Roser | |
| C_{30} | 180 | 65,7 | 65,0 | 64,5 | 64,8 | 65,4 | 65,0 |
| H_{14} | 14 | 5,1 | 5,2 | 5,4 | 5,4 | 5,3 | 5,2 |
| O_{10} | 80 | 29,2 | — | — | — | — | — |
| | 274 | 100,0. | | | | | |

Die Entstehung des Phloridzeins würde endlich in folgender Weise stattfinden :



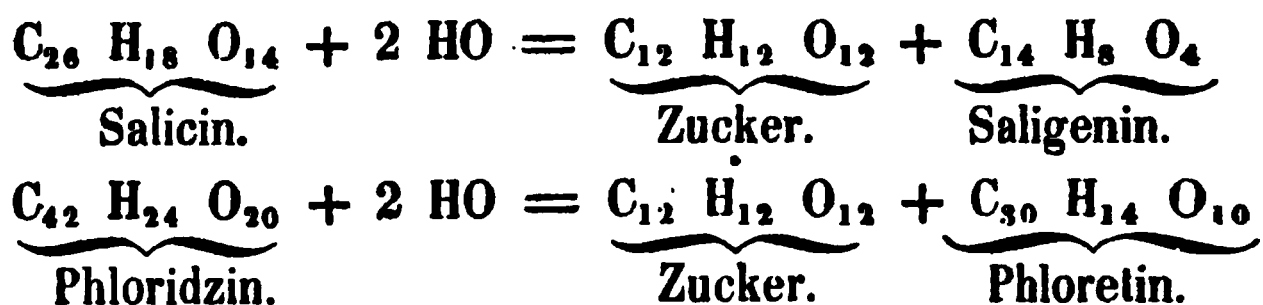
Die Zusammensetzung des Phloridzeins ist hiernach :

| | berechnet | gefunden (Staß) | | |
|-----------------|-----------|-----------------|------|------|
| C ₄₂ | 48,6 | 48,3 | 48,1 | 48,5 |
| H ₃₀ | 5,8 | 5,6 | 5,8 | 5,7 |
| N ₂ | 5,4 | 5,0 | 5,4 | 5,1 |
| O ₂₆ | 40,2 | — | — | — |
| | 100,0. | | | |

Die obigen Formeln für das Phloridzin, sowie die Formeln für die Zersetzungsproducte desselben sind die nämlichen, wie die von Liebig gegebenen, mit dem Unterschied jedoch, daß in den ersteren in dem Phloridzin 1 Aeq. Wasserstoff weniger angenommen ist, wodurch sich die Formel des Phloretins um ebensoviel vermindert und die Bildung des Phloridzeins einen andern Ausdruck erhält.

Das von Staß analysirte Phloridzein - Bleioxyd enthält 31,0 pC. und 30,9 pC. Bleioxyd, entsprechend der Formel $\text{C}_{42} \text{H}_{28} \text{N}_2 \text{O}_{24} + 2 \text{PbO}$, welche 30,9 pC. Bleioxyd verlangt.

Man hat früher, durch eine unrichtige Formel des Salicins verleitet, angenommen, daß Salicin und Phloridzin in naher Beziehung ständen. Die durch Piria's ausgezeichnete Untersuchung festgestellte Formel des Salicins zeigt indessen, daß beide Körper nichts weiter gemein haben, als daß sie unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Traubenzucker und eine zweite Substanz zerfallen; dieser zweite Stoff, welchen man als mit Zucker gepaart in dem Salicin und Phloridzin annehmen kann, ist indessen in beiden ein wesentlich verschiedener. Zwischen Saligenin und Phloretin besteht keine innige Beziehung, wie schon die Vergleichung der Formeln zeigt :



Während das Saligenin bei der Behandlung mit Säuren eine Veränderung erleidet und in Saliretin übergeht, bleibt das Phloretin unzersetzt. Das Saligenin liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit schmelzendem Kalihydrat salicylige Säure oder Salicylsäure, eine Zersetzung, die einfach in einer Entziehung von Wasserstoff und im zweiten Falle in einer Aufnahme von Sauerstoff besteht. Vielfache Versuche haben mir gezeigt, daß das Phloridzin bei derselben Behandlung keine derartigen Stoffe erzeugt; durch Kochen von Phloridzin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure habe ich außer Ameisensäure kein flüchtiges Product erhalten und bei dem Schmelzen mit Kalihydrat tritt eine verwickelte Zersetzung ein, deren Producte zu isoliren mir bis jetzt nicht gelang. Das Salicin liefert ferner bekanntlich mit Ammoniak unter Zutritt von Sauerstoff keinen dem Phloridzeïn ähnlichen Farbstoff.

Bemerkungen über arsenige Säure, Realgar
und Auripigment;
von *Hausmann*.

Bekanntlich stellt sich die *arsenige Säure* sowohl krystallinisch als auch amorph dar. Diese isomerischen Zustände unterscheiden sich nicht bloß durch das verschiedene äußere Ansehen und die abweichenden physikalischen Merkmale, sondern auch durch ein verschiedenes chemisches Verhalten, namentlich in

Ansehung der Löslichkeit im Wasser. Die amorphe arsenige Säure ist im frischen Zustande ein vollkommenes Glas, ausgezeichnet durch muschligen Bruch, Glasglanz und Durchsichtigkeit; und wie gewöhnlich zwischen amorphen und krystallinischen Modificationen einer Substanz Differenzen im specifischen Gewichte und in der Härte sich bemerklich machen, so werden solche auch bei der arsenigen Säure wahrgenommen. Karsten, der besonders genaue Untersuchungen über das eigenthümliche Gewicht einer bedeutenden Anzahl von einfachen Körpern und Verbindungen angestellt hat, bestimmte das specifische Gewicht des durch Sublimation erhaltenen, reinen Arsenikglases zu 3,7026, wogegen er das eigenthümliche Gewicht der durch Digestion des Arseniks mit Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser dargestellten arsenigen Säure, 3,7202 fand *). Ein größerer Unterschied zeigt sich in Ansehung der Härtegrade; denn während die Härte des frischen Arsenikglases der des Kalkspaths gleichkommt, und dieselbe wohl noch etwas übertrifft, erhebt sich dagegen die Härte der krystallinischen arsenigen Säure in ausgebildeten Krystallen kaum über die des Gypspathes, und erreicht in anderen Varietäten oft nur einen zwischen Steinsalz und Gypspath liegenden Grad.

Die arsenige Säure findet sich zuweilen in der Natur. Wenn sie früher hin und wieder mit dem ihr sehr ähnlichen *Pharmakolith*e verwechselt wurde, so haben sich später, nachdem sie in den Mineralogien genauer von letzterer Substanz unterschieden und oft mit dem Namen *Arsenikblüthe* bezeichnet worden, dadurch Irrthümer in ihre Characteristik geschlichen, daß man die Eigenschaften der *krystallinischen* und *amorphen* arsenigen Säure nicht unterschied. Hieraus erklären sich namentlich die widersprechenden Angaben des specifischen

*) Neues Jahrbuch der Chemie u. Physik von Schweiger-Seidel. Bd. V, S. 418.

Gewichtes und der Härte, die sich selbst noch in den neuesten Mineralogien finden. Von Kobell giebt in den Grundzügen der Mineralogie von 1838 die Härte der arsenigen Säure zu 3,5 an, welches der größten Härte des Arsenikglases entspricht. Die neueste Bearbeitung des physiographischen Theils der Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs von Mohs durch Zippe v. J. 1839 enthält die von Roger und Dumas herrührende Angabe des specifischen Gewichtes = 3,698, welche sich auf das durchsichtige Arsenikglas bezieht, wogegen die Angabe der Härte = 1,5 auf die weicheren Abänderungen der krystallinischen arsenigen Säure paßt. Diese Bestimmungen sind in mehrere andere neuere Mineralogien übergegangen. Breithaupt setzt im vollständigen Handbuche der Mineralogie v. J. 1841 die Härte zu 3 bis 4 an, welches der Härte von 2,5—3 bei Mohs entspricht, und sowohl auf die härteste Abänderung der krystallinischen, als auch auf die amorphe arsenige Säure paßt. Die von ihm angeführte Angabe des specifischen Gewichtes bezieht sich dagegen nur auf letztere. Fuchs leg in der Naturgeschichte des Mineralreichs von 1842 der arsenigen Säure Kalkspathhärte bei, welche die des Arsenikglases ist, aber von der krystallinischen Säure nicht erreicht wird. Haidinger giebt in dem Handbuche der bestimmenden Mineralogie v. J. 1845 die Härte zu 1,5 an, und bestimmt die Grenzen des specifischen Gewichtes zu 3,6—3,8, in welche die eigenthümlichen Gewichte sowohl der krystallinischen, als auch der amorphen arsenigen Säure fallen. Ich muß bekenne, daß auch in der neuen Ausgabe meiner Mineralogie, bei der Charakteristik der Arsenikblüthe, der wesentliche Unterschied der krystallinischen und amorphen arsenigen Säure nicht berücksichtigt worden.

Die *Arsenikblüthe*, welche in der Natur gewöhnlich als ein secundäres Gebilde auf Gängen vorkommt, welche Arsenik und arsenikalische Erze führen, gehört in ihren mehrsten Abänderungen zur krystallinischen arsenigen Säure; denn wenn gleich

rein ausgebildete Krystalle äußerst selten gefunden werden, so ist doch in dem blättrigen, strahligen und haarförmigen Vorkommen, die krystallinische Natur mehr und weniger deutlich zu erkennen. Nur die schlackige Varietät, welche in der oberen Förste der Grube Katharina Neufang zu St. Andreasberg sich gefunden hat *), und vielleicht auch einige an anderen Orten sich findende stalaktitische Abänderungen, dürften wohl zur amorphen arsenigen Säure gehören. Diese wird, etwa unter dem Namen *Arsenikglas*, künftig im Systeme von der *Arsenikblüthe* als besondere Mineralspecies zu trennen seyn, und zwar aus demselben Grunde, aus welchem der *Opal* vom *Quarz* im Mineralsysteme getrennt aufzuführen ist. Die leichtere Lösbarkeit im Wasser und die bedeutendere Härte bieten für das *Arsenikglas*, abgesehen von dem Mangel krystallinischer Bildung, bestimmte Charactere dar.

Außer den in arseniger Säure bestehenden Producten, welche durch metallurgische Processe absichtlich erzeugt werden, bildet sich diese Substanz zuweilen auch beiläufig bei Hüttenprocessen, sowohl krystallinisch, als auch in amorpher Form. Mehr und weniger vollkommen ausgebildete Krystalle entstehen nicht selten bei dem Rösten arsenikalischer Erze und Hüttenproducte, wie solches u. A. auf den Hütten zur Ocker bei Goslar und bei St. Andreasberg der Fall ist. Auch kommen Krystalle zuweilen in dem Mauerwerke von Oefen vor, in welchen arsenikalische Erze oder solche verschmolzen werden, mit welchen zufällig Arsenik enthaltende Erze vermengt sind; wie ich solche u. A. von der St. Andreasberger Silberhütte und der Riechelsdorfer Kupferhütte besitze, auf welcher letzteren die arsenige Säure in den oberen Theilen der Schieferöfen auch wohl in faseriger Form sich findet. Bei dem Rösten

*) Siehe meine norddeutschen Beiträge zur Berg- u. Hüttenkunde. IV. (1810.) S. 85.

arsenikalischer Hüttenproducte entsteht zuweilen auch Arsenikglas in rindenförmigen und stalaktitischen Gestalten *).

Die merkwürdigste Eigenschaft der arsenigen Säure besteht unstreitig darin, daß sie als amorpher Körper, ohne eine Mischungsveränderung zu erleiden, und ohne den rigiden Zustand zu verlieren, eine Umwandlung erfährt, wodurch sie ein ganz anderes Ansehen erhält. Es ist eine längst bekannte Erscheinung, daß das vollkommen klare Arsenikglas allmählig entglaset und dem Porcellane ähnlich wird. Der zuvor farblose Körper wird weiß; die Durchsichtigkeit verschwindet, indem der Körper zuletzt ganz opak wird. Der lebhafte und reine Glasglanz verwandelt sich in einen schwächeren Glanz, der dem Wachsartigen hinneigt. Nach den Untersuchungen von Taylor **) und Guibourt ***) vermindert sich dabei das eigenthümliche Gewicht. Der Erstere fand das des durchsichtigen Glases 3,798, des undurchsichtigen dagegen 3,529. Der Letztere bestimmte das specifische Gewicht des durchsichtigen Arsenikglases zu 3,7385, des undurchsichtigen zu 3,695. Mit der erlittenen Auflockerung ist eine mehr und weniger bedeutende Verminderung der Härte verbunden. Jene kann so weit gehen, daß das feste Glas in eine zerreibliche Masse sich verwandelt, wobei der Bruch erdig wird und der Glanz ganz verschwindet.

Fuchs hat in seiner schönen Arbeit über den Amorphismus die Vermuthung geäußert, daß die glasige arsenige Säure darum mit der Zeit ihre Durchsichtigkeit verliert, weil sie sich

*) Vgl. meine Bemerkungen über die Form, Structur u. Bildung der Krystalle des weißen Arseniks, in v. Moll's Efemeriden d. Berg- u. Hüttenkunde. Bd. II, Lief. 1, S. 22 ff.; so wie mein Specimen Crystallographiae metallurgicae, i. d. Comment. Soc. reg. scient. Gott. recent. Vol. IV, p. 85. §. 34.

**) Phil. Mag. IX, 482.

***) Journ. de Chim. méd. II, 55.

allmählig in eine krystallinische Masse verwandelt *). Entschieder hat derselbe diese Meinung in seiner Naturgeschichte des Mineralreichs S. 250 ausgesprochen, wo sich die Bemerkung findet : dafs die amorphe arsenige Säure mit der Zeit weifs, undurchsichtig und porcellanartig wird, auch zum Pulver zerfällt, indem sie, wiewohl kaum kenntlich, krystallinisch wird. Um zu sehen, ob an dem umgewandelten Arsenikglase etwas Krystallinisches erkannt werden könne, habe ich die aufgelockerte Rinde desselben unter einer etwa 400fachen Vergröfserung betrachtet, aber keine Spur bestimmter krystallinischer Bildung daran wahrnehmen können. Wenn nun gleich diese Beobachtung gegen jene Ansicht zu sprechen scheint, so bin ich doch vor Kurzem auf eine eben so ausgezeichnete als überraschende Weise von der Richtigkeit derselben überzeugt worden. Im Jahre 1835 erhielt ich von der Silberhütte bei St. Andreasberg durch die Güte des Hrn. Hüttenmeisters Seidensticker, dem das dortige Arsenikwerk seine treffliche Einrichtung verdankt, ein Probestück des daselbst fabricirten Arsenikglases von etwa 2 Cubikzoll Gröfse, welches von demselben gleich nach dem Oeffnen des noch warmen Apparates eigenhändig ausgeschlagen und sogleich verpackt worden war, um es mir möglichst unberührt zukommen zu lassen. Das Stück hatte, als ich es erhielt, frische, muschlige Bruchflächen, ohne eine Spur von etwas Krystallinischem; es war durchsichtig und farbenlos und von durchaus glasartigem Ansehen. Es wurde von mir in ein durch Papier verschlossenes Glas gelegt und in einer Schieblade meiner metallurgischen Sammlung, die sich neben meinem Wohnzimmer in einem trocknen Locale befindet, aufbewahrt. Es verging eine längere Zeit, ohne dafs ich Veranlassung fand, jenes Stück wieder zur Hand zu nehmen. Als dieses aber vor einigen Jahren geschah, hatte sich das äufsere Ansehen des Arsenikglases auffallend verändert. Nicht allein

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Phys. v. Schweigger-Seidel. Bd. VII, S. 429.

war die Hauptmasse porcellanartig geworden, sondern es hatte auch an zwei entgegengesetzten Seiten die der Oberfläche zunächst befindliche Masse den rein muschligen Bruch eingebüßt, und statt dessen bis auf ein Paar Linien Tiefe, eine dünnstängliche Absonderung angenommen, wobei die Oberfläche rau und hin und wieder aufgeborsten erschien. Diese Veränderung erregte mein Erstaunen; aber wie sehr wurde dieses noch gesteigert, als ich vor wenigen Wochen jenes Stück einmal wieder betrachtete, und nun nicht allein die dünnstängliche Bildung weiter fortgeschritten fand, indem sie an manchen Stellen bis auf 4 franz. Linien eingedrungen ist, sondern sogar die eine frei liegende Oberfläche der stänglichen Masse mit einer grossen Anzahl gröfserer und kleinerer, zum Theil sehr deutlicher octaëdrischer Krystalle besetzt fand! Unter den Krystallindividuen haben manche die Gröfse einer halben franz. Linie. Sie sind zu kleinen Büscheln vereinigt, wodurch die ganze Oberfläche ein drusiges, zerborstenes, hin und wieder aufgeblähetes Ansehen erhalten hat. Die stänglich abgesonderten Stücke der darunter befindlichen Rinde, welche gegen die Oberfläche senkrecht stehen, verlaufen in die sie berührenden Krystalle, deren Gruppen wie aus der Oberfläche hervorgetrieben erscheinen. Die Krystalle sind weifs wie die übrige Masse, aber stärker glänzend und durchscheinender als diese.

Eine solche Umwandlung des Arsenikglases in eine krystallinische Masse, ja sogar in völlig ausgebildete Krystalle, gehört unstreitig zu den merkwürdigsten Beispielen von Molecularbewegungen bei rigidem Aggregatzustande, und ist um so auffallender, da dem Anscheine nach keine äufsere Veranlassung dabei zum Grunde liegt, und keine Mischungsveränderung in ihrem Gefolge ist, sondern allein die Tendenz der amorphen Masse, aus dem Zustande der Spannung in den des ruhigen, dauernden Gleichgewichtes, das den krystallinischen Zustand characterisirt, überzugehen, die kleinsten Theile in Bewegung

setzt. Auch giebt jene auffallende Umwandlung einen Beweis, daß die Länge der Zeit zuweilen etwas bewirkt, was die Natur in kurzer Frist nicht hervorzubringen vermag: eine Wahrheit, welche in der Naturforschung überhaupt, zumal aber in der Geologie, besondere Berücksichtigung verdient.

In einem späteren Jahre erhielt ich auf der Silberhütte bei St. Andreasberg ein Stück Arsenikglas von völlig frischer Beschaffenheit, welches in meiner Sammlung neben dem zuvor beschriebenen Stücke aufbewahrt wurde. Es hat jetzt ebenfalls ein porcellanartiges Ansehen angenommen, aber eine völlig glatte Oberfläche behalten. Um die innere Beschaffenheit zu untersuchen, wurde jenes Stück durchgeschlagen. Das Innere ist noch vollkommen glasig, und nur das Aeufsere verändert. Dabei ist es aber auffallend, daß die von Aussen nach Innen fortschreitende Umänderung an verschiedenen Stellen sehr abweichend eingedrungen ist. An einem Theile der Oberfläche ist die Stärke der ungeänderten Rinde kaum meßbar; wogegen an anderen Stellen die porcellanartige Masse, in welcher der früher großmuschlige Bruch in einen kleinmuschligen, theilweis unebenen, verwandelt worden, ein Paar Linien dick ist. Dabei zeigt sich die Begränzung derselben nach Innen sehr unregelmäßig. Es scheint hieraus zu folgen, daß in der sehr gleichartig erscheinenden Masse des Arsenikglases doch gewisse Verschiedenheiten des Aggregatzustandes vorhanden sind, welche ein ungleiches Fortschreiten der Entglasung bewirken. Auch mag es darin, so wie in anderen befördernden oder hemmenden Umständen liegen, daß überhaupt die Gröfse der Umwandlung des Arsenikglases nicht allein von der Zeitdauer abhängig ist. Denn es mag wohl oft das Arsenikglas ein höheres Alter erreichen, als das oben beschriebene Stück in meiner Sammlung gegenwärtig hat, ohne eine so auffallende Umänderung zu zeigen, als von mir an jenem wahrgenommen worden.

Vorstehende Beobachtungen über die arsenige Säure ver-

anlaßten mich, einige Versuche anzustellen, um das Verhalten des *krystallinischen Schwefelarseniks* zu dem aus Arsenik und Schwefel bestehenden *Glase* näher kennen zu lernen. Das natürliche *Realgar* besitzt die Eigenschaft, nicht zum Glase zu schmelzen, sondern im Erstarren zu krystallisiren. Zu den Schmelzversuchen wandte ich derbes Realgar von Tajowa in Ungarn an. Ueber einer Spirituslampe kommt es sogleich in Flufs. In einem eisernen Löffel geschmolzen, zieht es sich bei dem Erstarren stark zusammen, und bildet einzelne, mit Krystallspitzen besetzte, kleine Drusen. Wird es in einer Glasröhre geschmolzen, so entsteht bei dem Erstarren eine tiefe Conca-
vität. Die das Glas unmittelbar berührende Rinde nimmt ein fasriges Gefüge an, mit senkrechter Richtung der Fasern gegen die äufsere Begränzung; wogegen der innere Raum sich mit kleinen Krystallen auskleidet, an welchen das klinorhombische System sich mehr und weniger deutlich zu erkennen giebt. Um zu sehen, ob nicht durch längeres Schmelzen der krystallinische Zustand in einen glasigen verwandelt werden könne, erhielt ich eine Masse Realgar in einer mit einem Kork verschlossenen Glasröhre vier Stunden lang im Flufs; es bildeten sich indessen bei dem Erstarren auf gleiche Weise Krystalle. Je langsamer die Abkühlung erfolgt, um so deutlicher und gröfser werden die Krystallindividuen; aber selbst eine durch Ausgiefsen der geschmolzenen Masse in Wasser bewirkte plötzliche Erstarrung vermag die krystallinische Beschaffenheit nicht zu vernichten. Diese Beobachtungen veranlaßten Hrn. Hofrath Wöhler, künstliches Realgar durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. As und 2 S darzustellen, welches sich eben so krystallinisch zeigte, als die durch Schmelzung des natürlichen Realgars erhaltene Masse. Es gelang auf diese Art, isolirte, deutliche Krystalle von der Form des natürlichen Realgars zu erhalten.

Durch Hrn. Hüttenmeister Seidensticker erhielt ich ein durch Sublimation von Arsenik und Schwefel erzeugtes Product,

welches in der äusseren Farbe, der Farbe des Pulvers, und im Bruchansetzen dem natürlichen Realgar ähnlich ist. In kleinen Drusenhöhlen besitzt es Krystalle, die aber bei genauer Betrachtung unter der Loupe sich als reguläre Octaëder, als Krystalle von arseniger Säure ausweisen, welche durch Schwefelarsenik gefärbt sind. Dieses Product nimmt, wenn es in einer Glasröhre geschmolzen wird, keine krystallinische Beschaffenheit an, wiewohl es auch nicht glasig wird. Der Bruch bleibt unvollkommen muschlig oder uneben, und wenig fettartig glänzend. Die Masse zieht sich zusammen, berstet auf, zeigt aber keine Spur von Krystallisation. Auf der concaven Oberfläche machen sich sehr kleine weisse, glänzende Krystalle von arseniger Säure bemerklich.

Das in den Handel kommende *rothe Arsenikglas*, welches auch mit dem Namen *Realgar* belegt wird, zeigt schon durch seine verschiedene Farbe, dass das Verhältniss des Arseniks zum Schwefel in ihm ein schwankendes ist, wie solches auch bei den bekannten Bereitungsarten nicht wohl anders seyn kann. Es hat einen vollkommen- und großmuschligen Bruch, einen zuweilen in das Fettartige neigenden Glasglanz, und ist nur an den Kanten durchscheinend. Sein specifisches Gewicht ist stets geringer als das des natürlichen Realgars. Wenn dieses nach Karsten's Bestimmung = 3,5444, so schwankt das eigenthümliche Gewicht von jenem nach meinen, bei einer Temperatur des destillirten Wassers von 15° R. vorgenommenen Wägungen, zwischen 3,25 und 3,32, indem ich es bei einem Glase von der St. Andreasberger Silberhütte = 3,318, bei einem hier käuflichen, dunkelrothen Arsenikglase = 3,258, und bei einem Glase von schöner hochrother Farbe von Ehrenfriedersdorf = 3,254 fand. Die Härte des rothen Arsenikglases ist dagegen weit größer als die des natürlichen Realgars, indem jene der Kalkspathhärte gleichkommt, die Härte des letzteren aber nur 1,5 beträgt. Wird das rothe Arsenikglas geschmolzen, so behält

es seine glasige Natur, und zeigt selbst bei sehr langsamer Abkühlung keine Spur von Krystallbildung. Das geringere specifische Gewicht scheint anzudeuten, daß das im Großen dargestellte rothe Arsenikglas gewöhnlich einen größeren Schwefelgehalt, als das natürliche Realgar besitzt. Dieses wird auch dadurch bestätigt, daß ein dem käuflichen rothen Arsenikglase ähnliches Product durch Zusammenschmelzen von natürlichem Realgar mit Rauschgelb erlangt wird. Ein mäßiger Zusatz des letzteren bei dem Schmelzen des ersteren, vernichtet die Krystallisationstendenz. Uebrigens begründet die Art der Darstellung des rothen Arsenikglases die Vermuthung, daß auch wohl ein geringer Gehalt von arseniger Säure darin vorhanden ist. Auf jeden Fall sollte man das rothe Arsenikglas mit dem nach einem festen Verhältnisse zusammengesetzten, krystallinischen Realgar nicht für identisch halten; daher auch die Angabe, welche sich noch in neuern Lehrbüchern der Chemie findet, daß das Realgar eine glasige Substanz sey, künftig zu berichtigen seyn wird.

Das *Rauschgelb* oder *Auripigment*, welches eine so ausgezeichnet krystallinische, durch den vollkommensten Blätterdurchgang characterisirte Substanz ist, weicht darin auffallend von dem *Realgar*, mit welchem es in der Natur oft gemengt vorkommt, ab, daß es durch Schmelzung in einen vollkommen amorphen Zustand übergeht. Das durch Schmelzung des Auripigments erhaltene Glas hat nie die gelbe Farbe des ungeschmolzenen Körpers, sondern ist mehr und weniger hoch roth. Karsten hat aber schon bemerkt, daß die Ursache der Farbenveränderung wohl hauptsächlich in dem veränderten Gefüge liegt *). Geschieht die Schmelzung in verschlossenen Gefäßen, so erhält man ein halbdurchsichtiges Glas von rubin- oder hyazinthrother Farbe, welches sich sowohl durch die

*) System der Metallurgie IV, S. 574.

höhere Durchsichtigkeit, als auch durch die mehr gelbe Farbe des Pulvers von dem rothen Arsenikglase unterscheidet. Das in einer Glasröhre im Flusse befindliche Auripigment hat bei durchfallendem Lichte eine schöne Rubinfarbe, und zeigt einen phosphorischen Schein, der eben so bei dem Schmelzen des Realgars und rothen Arsenikglases wahrgenommen wird. Bei einem künstlich dargestellten, vollkommen glasigen, halbdurchsichtigen Auripigment von hyazinthrother Farbe und citronengelbem Pulver fand ich das specifische Gewicht bei der Temperatur des destillirten Wassers von 15° R. bei einer Wägung 2,762, bei einer zweiten 2,761; wogegen das eigenthümliche Gewicht des natürlichen blättrigen Rauschgelbs nach Karsten 3,459 ist. Die Härte ist der des Kalkspaths gleich, = 3, wogegen die Härte des blättrigen Rauschgelbs = 1,5. Das Auripigment entspricht also nicht bloß im stöchiometrischen Verhältnisse der Mischung der arsenigen Säure, sondern erscheint auch darin der letzteren analog, daß ihm sowohl ein krystallinischer, als auch ein amorpher Aggregatzustand eigen ist, und daß es im letzteren geringere Dichtigkeit aber gröfsere Härte als im krystallinischen Zustande besitzt. In der Natur scheint das Auripigment nur krystallinisch vorzukommen.

Die arsenige Säure nimmt sowohl im krystallinischen als auch im amorphen Zustande Schwefelarsenik in unbestimmten Mengen auf, und erscheint dadurch in verschiedenen Nuanzen roth oder gelb gefärbt. Diese Verbindung, welche wohl nur als ein Gemenge von arseniger Säure mit Realgar oder Auripigment zu betrachten seyn dürfte, kann man an den Krystallen der arsenigen Säure wahrnehmen, welche sich bei dem Rösten arsenikalischer Erze und Hüttenproducte erzeugen, wie ich es namentlich auf der Ockerhütte am Unterharz, und in früherer Zeit besonders auch bei dem Rösten des Steins auf der St. Andreasberger Silberhütte beobachtet habe. Das Arsenikglas, welches zu Reichenstein in Schlesien dargestellt wird, ist wegen

des dem dortigen Arsenikalkiese innig beigemengten Magnet- oder Schwefelkieses immer durch etwas Schwefelarsenik verunreinigt, und mehr oder weniger stark gelblich gefärbt. Es geht indessen im Handel als weißes Glas, und wird auch — nach einer von dem Hrn. Hüttenmeister Seidensticker mir mitgetheilten Bemerkung — weiß, sobald es die Durchsichtigkeit verliert. Absichtlich wird für den Handel ein *gelbes Arsenikglas* durch Sublimation von Arsenikmehl mit etwas Schwefel dargestellt *). Das von mir unter dem Namen *schlackiges Rauschgelb* beschriebene Mineral **), welches als secundäres Gebilde in der oberen Förste der Grube Katharina Neufang zu St. Andreasberg vorgekommen ist, hat sich jetzt bei genauerer Untersuchung als eine solche Verbindung von arseniger Säure und Schwefelarsenik ausgewiesen, und wird daher künftig bei dem *Arsenikglase* aufzuführen seyn. Ein ganz ähnliches Product ist mir in früherer Zeit bei dem Rösten des Steins auf St. Andreasberger Silberhütte vorgekommen.



Ueber die Krystallformen einiger organischen Körper; von *H. Dauber*.

(Fortsetzung zu S. 65, Bd. LXXI dieser Annalen.)



Von Prof. Wöhler, dessen Güte ich auch die schönen Präparate verdanke, welche als Material zu den folgenden Bestimmungen gedient haben, zur Fortsetzung dieser Arbeit aufgefordert, habe ich es mir hauptsächlich zur Aufgabe gemacht durch

*) Siehe Karsten's System der Metallurgie IV, S. 574.

**) Norddeutsche Beiträge zur Berg- und Hüttenkunde IV, S. 84.

zahlreiche und sorgfältig angestellte Winkelmessungen die Axenverhältnisse der Grundformen der verschiedenen Krystallreihen mit einiger Genauigkeit zu ermitteln, als einen Beitrag zur Lösung der Frage ihrer Irrationalität.

5. *Nicotinquecksilberchlorid*. Große glänzende Krystalle des zwei und zweigliedrigen Systems: eine Combination zweier Verticalprismen mit den Endflächen derselben Zone und einem Horizontalprisma, dessen Querschnitt Richtung eines sehr deutlichen Blätterdurchganges ist.

Beobachtungen.

- I. Neigung der Fläche des einen Verticalprismas gegen die erste Nebenaxe, $= \alpha$.
- II. Neigung der Fläche des andern Verticalprismas gegen dieselbe Richtung, $= \beta$.
- III. Neigung der beiderlei verticalen Prismenflächen gegen einander, $= \gamma$.
- IV. Neigung der Fläche des Horizontalprismas gegen die erste Nebenaxe, $= \delta$.

| I. | II. |
|--------------------------|-------------------------|
| 39° 40' | 58° 55' |
| 39° 40' 10" | 58° 55' 33" |
| 39° 41' 10" | $\beta = 58° 55' 17''$ |
| $\alpha = 39° 40' 27''$ | |
| III. | IV. |
| 160° 42' 38" | 32° 57' 21" |
| 160° 42' 41" | 32° 57' 27" |
| 160° 43' 50" | $\delta = 32° 57' 24''$ |
| 160° 44' 42" | |
| $\gamma = 160° 43' 28''$ | |

Die Vergleichung der Tangenten von α und β ergibt folgende einfache Beziehung:

$$\frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha} = 2,00025 = 2 \text{ zu setzen.}$$

Diefs Resultat garantirt zugleich die Genauigkeit der Beobachtungen I. und II., während der für den Winkel γ erhaltene Werth zu verwerfen ist, weil er zur Differenz von β und α addirt nicht, wie er sollte, 180° giebt. Es bleiben also zur Bestimmung von α die Werthe :

$$\begin{array}{l} 39^\circ 40' 27'' \text{ und} \\ 39^\circ 40' 40'' \text{ (aus } \beta \text{ nach der Voraussetzung} \\ \text{tg } \alpha = \frac{1}{2} \text{ tg } \beta \text{ berechnet)} \\ \hline \alpha = 39^\circ 40' 33'' \text{ im Mittel.} \end{array}$$

Nimmt man aus IV. $\delta = 32^\circ 57' 24''$ hinzu, so berechnet sich das Axenverhältnifs :

$$a : b : c = 1 : 1,54242 : 1,28044$$

$$1 : 1,542779 : 1,279204 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2}} : 1 : \frac{1}{2} \sqrt{11}.$$

Betrachtet man die Octaëder $\sqrt{\frac{1}{2}} : 1 : \sqrt{11}$ als Grundform, so ist die Combination folgende :

$$\infty a : b : \frac{1}{2} c$$

$$\infty a : b : \frac{1}{2} c$$

$$\infty a : b : \infty c$$

$$\infty a : \infty b : c \text{ (Spaltungsrichtung)}$$

$$\frac{1}{2} a : b : \infty c.$$

6. *Hippursäure* (aus Chlorwasser, mit welchem sie zur Entfärbung behandelt war, auskrystallisirt). Milchweisse Krystalle des zwei und zweigliedrigen Systems, eine Combination der dreierlei Prismen darstellend, welche durch Abstumpfung der Kanten der Grundform entstehen.

Zu den folgenden Messungen diente ein und derselbe Krystall.

Beobachtungen.

Winkel des Verticalprismas.

$$1) \overset{1}{p} : \overset{2}{p} = 80^\circ 9' 7''$$

$$2) \overset{1}{p} : \overset{4}{p} = 80^\circ 6' 31''$$

$$3) \overset{1}{p} : \overset{2}{p} = 99^\circ 41' 30''$$

$$4) \overset{2}{p} : \overset{4}{p} = 100^\circ 1' 44''$$

$$\hline 359^\circ 58' 52''.$$

Winkel der (auf die Kante 1) aufgesetzten) Fläche $\overset{\smile}{p}$ des Brachydiagonalprismas mit den vier verticalen Prismenflächen $\overset{1}{p}$, $\overset{2}{p}$, $\overset{3}{p}$, $\overset{4}{p}$.

$$5) \overset{\smile}{p} : \overset{1}{p} = 114^{\circ} 45' 49''$$

$$6) \overset{\smile}{p} : \overset{3}{p} = \frac{65^{\circ} 14' 28''}{180^{\circ} 0' 17''}.$$

$$7) \overset{\smile}{p} : \overset{2}{p} = 114^{\circ} 50' 33''$$

$$8) \overset{\smile}{p} : \overset{4}{p} = \frac{65^{\circ} 7' 51''}{179^{\circ} 58' 24''}.$$

Aus den gut übereinstimmenden Beobachtungen 1) und 2) ist der Winkel des Verticalprismas $\alpha = 80^{\circ} 7' 54''$ zu entnehmen.

Um für einen der Werthe 5) bis 8) eine besondere Wahrscheinlichkeit zu erhalten wurde, an zwei anderen schön ausgebildeten Individuen, der Combinationskantenwinkel zwischen dem verticalen und makrodiagonalen Prisma gemessen. Dieser Winkel betrug im Mittel aus beiden Beobachtungsreihen, deren Resultate nur um ungefähr $2'$ auseinander lagen, $56^{\circ} 47' 46''$, woraus, wenn $\alpha = 80^{\circ} 7' 54''$, die Neigung der Fläche des brachydiagonalen Prismas gegen die des verticalen $\beta = 65^{\circ} 9' 3''$ gefunden wird. Legt man also $\beta = 65^{\circ} 9' 15''$ (das Mittel aus dem zuletzt abgeleiteten Werthe und der Beobachtung 7)) und α wie bereits festgestellt der Rechnung zum Grunde, so gelangt man zu folgendem Axenverhältniss :

$$a : b : c = 1 : 0,97603 : 1,16047$$

$$1 : 0,97590 : 1,160577 = \frac{1}{2} \sqrt{3} : \sqrt{\frac{1}{2}} : \frac{3}{4} \sqrt{\frac{1}{2}}.$$

Schmidt in Dorpat hat auf seine in einem kleinen Werke „De microcrystallometria“ auseinandergesetzte Methode mikroskopische Krystalle von Hippursäure gemessen. Seine Beobachtungen gaben den Winkel des verticalen Prismas $= 80^{\circ} 26'$, den des brachydiagonalen am Pol der Hauptaxe $= 94^{\circ} 50'$. Aus diesen Daten berechnete er den Winkel des Macrodiagonal

prismas zu $85^{\circ} 14'$, fand ihn aber bei angestellter Messung um $18'$ kleiner, nämlich $= 84^{\circ} 56'$. Letzterer Werth wird genau erhalten, wenn man den Winkel des verticalen Prismas $= 80^{\circ} 8'$ annimmt. Corrigirt man danach die von Schmidt angegebenen Axenlängen

$a' : b' : c' = 0,919 : 0,846 : 1 = 1 : 0,9201 : 1,0882$,
so werden dieselben $a' : b' : c' = 1 : 0,91526 : 1,0882$

$$a' : b' : c' = \frac{1}{1\frac{1}{2}} a : b : c.$$

7. *Furfurin*. Kleine concentrisch gruppirte Prismen des zwei und zweigliedrigen Systems mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und Endfläche der Hauptaxe. Spaltungsrichtung ist der brachydiagonale Hauptschnitt.

(Die Krystalle spiegelten schlecht; bei Lampenlicht gelang es jedoch einige Beobachtungen zu machen.)

Prismenwinkel.

$$\left. \begin{array}{l} 96^{\circ} 56' \\ 97^{\circ} 8' \\ 97^{\circ} 10' \\ 97^{\circ} 26' \end{array} \right\} \text{im Mittel } 97^{\circ} 10'.$$

Hiernach ist das Verhältniß der Nebenaxen :

$$b : c = 1 : 0,8821$$

$$1 : 0,881915 = 1 : \frac{1}{\sqrt{7}}.$$

8. *Piperin*. Die gewöhnliche Form dieses Körpers ist ein rhombisches Prisma mit symmetrisch auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzter schiefer Abstumpfung, zuweilen noch mit gerader Abstumpfung der scharfen Seitenkanten.

Beobachtungen.

Zur Bestimmung des Prismenwinkels wurden zunächst bei fünf Krystallen A, B, C, D, E alle vier sich zu 360° ergänzende Winkel gemessen.

| A. | B. | C. |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| 84° 43' 10" | 84° 12' | 84° 40' 44" |
| 84° 49' 45" | 84° 29' 33" | 84° 43' 32" |
| 95° 10' 18" | 95° 32' 27" | 95° 9' 19" |
| 95° 18' 27" | 95° 45' 16" | 95° 23' 46" |
| <hr/> 360° 1' 40" | <hr/> 359° 59' 16" | <hr/> 359° 57' 21" |
| D. | E. | |
| 84° 44' 30" | 84° 40' 57" | |
| 84° 55' 50" | 84° 44' 6" | |
| 95° 9' 45" | 95° 8' 44" | |
| 95° 11' 23" | 95° 26' 8" | |
| <hr/> 360° 1' 28" | <hr/> 359° 59' 55" | |

Ueberhaupt wurden folgende Werthe des Prismenwinkels beobachtet :

| | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 84° | 12 | | 36 | 14 | 43 | 32 | 49 | 42 | 50 | 58 |
| | 14 | 44 | 37 | 50 | 44 | 6 | 49 | 45 | 51 | 16 |
| | 15 | | 40 | 44 | 44 | 30 | 50 | 15 | 54 | 30 |
| | 27 | 33 | 40 | 57 | 45 | 35 | 50 | 24 | 55 | |
| | 29 | 33 | 41 | 33 | 48 | 37 | 50 | 41 | 55 | 50 |
| | 33 | 52 | 43 | 10 | 49 | 30 | 50 | 57. | | |

Das Mittel aus allen Beobachtungen ist 84° 42' und wenn man nur die in der Nähe dieses Werthes gelegenen aushebt, wie die Klammern es andeuten, 84° 42' 39".

Die Neigung der schiefen Endfläche gegen die Prismenfläche wurde im Mittel aus folgenden Beobachtungen = 75° 30' 32" erhalten.

| | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 75° | 18 | | 24 | | 26 | 34 | 36 | 55 | 44 | 46 |
| | 18 | 51 | 24 | 8 | 27 | | 37 | 19 | 45 | 20 |
| | 19 | 30 | 24 | 12 | 30 | 30 | 37 | 36 | 45 | 52 |
| | 21 | | 26 | | 31 | 9 | 38 | 55 | | |
| | 21 | 13 | 26 | 27 | 31 | 13 | 39 | | | |
| | 23 | 36 | 26 | 27 | 35 | 16 | 43 | 26. | | |

Die Rechnung führt nun zu folgendem Verhältniß der rechtwinkligen Axen :

$$a : b : c = 1 : 2,77867 : 3,04777$$

$$1 : 2,77746 : 3,046514 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2}} : \sqrt{\frac{1}{4}} : \frac{1}{2} \sqrt{11}.$$

Diese einfachen Zahlenwerthe lassen fast vermuthen, daß die Form eine zwei und zweigliedrige sey, welche nur durch Verdrängung einzelner Flächen einen anderen Character angenommen hat, wie dieß z. B. auch bei der Hippursäure der Fall ist, deren Horizontalprismen nicht selten bis auf ein einziges Flächenpaar verschwinden.

9. *Kupfercyanür* *). Sehr kleine Krystalle des zwei und eingliedrigen Systems, von außerordentlichem Glanz und prächtigem Farbenspiel. Ihre Form ist ein rhombisches Prisma mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und symmetrisch auf diese aufgesetzter schiefer Endfläche. Dieser Endfläche parallel ist die Spaltbarkeit ausgezeichnet.

Beobachtungen.

I. Makrodiagonale Abweichung, = α .

| | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 24 | 45 | 39 | | 46 | 20 | 50 | 34 | 52 | 45 |
| | 24 | 53 | 44 | 23 | 47 | 10 | 50 | 39 | 52 | 47 |
| | 25 | 54 | 45 | 20 | 47 | 34 | 50 | 47 | 53 | 38 |
| 36° | 29 | 43 | 45 | 33 | 48 | 56 | 51 | 16 | 54 | 10 |
| | 36 | 16 | 45 | 51 | 49 | | 51 | 54 | 60 | 54 |
| | 36 | 50 | 46 | | 50 | 8 | 52 | 39 | 69 | |
| | | | | | | | | | 69 | 10. |

*) Mit Krystallwasser; erhalten durch freiwillige Zersetzung der Auflösung des Wasserstoff-Kupfercyanürs. Wird noch näher untersucht.

II. Neigung der schiefen Endflächen gegen die Prismenfläche, $= \beta$.

| | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 70° | 12 | 18 | 14 | 47 | 16 | 3 | 17 | 36 | 19 | 25 |
| | 13 | 3 | 15 | | 16 | 36 | 18 | | 20 | 42 |
| | 13 | 20 | 15 | 51 | 16 | 43 | 18 | 29 | | |
| | 13 | 58 | 16 | | 16 | 48 | 18 | 40 | | |
| | 14 | 42 | 16 | 2 | 16 | 53 | 19 | 14. | | |

III. Prismenwinkel, $= \gamma$.

| | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. | Min. | Sec. |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 111° | 16 | 14 | 27 | 8 | 28 | 9 | 31 | | 32 | 33 |
| | 20 | 47 | 27 | 25 | 28 | 21 | 31 | 25 | 33 | 16 |
| | 24 | 57 | 27 | 41 | 28 | 45 | 32 | | 34 | |
| | 27 | 7 | 27 | 46 | 29 | 50 | 32 | 20. | | |

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich folgende mittlere Werthe :

I. $\alpha = 36^\circ 46' 54''$ aus sämtlichen Beobachtungen.

$\alpha = 36^\circ 49' 24''$ aus den gut übereinstimmenden eingeklammerten Beobachtungen.

II. $\beta = 70^\circ 16' 22''$ aus sämtlichen Beobachtungen.

$\beta = 70^\circ 16' 22''$ aus den eingeklammerten Beobacht.

III. $\gamma = 111^\circ 28' 27,6''$ aus sämtlichen Beobachtungen.

$\gamma = 111^\circ 27' 47,7''$ aus den eingeklammerten Beobacht.

Geht man von den Werthen $\beta = 70^\circ 16' 22''$ und $\gamma = 111^\circ 27' 47,7''$ aus, so erhält man durch Rechnung α sehr gut mit dem letzten der oben angegebenen Beobachtungswerte übereinstimmend, nämlich $= 36^\circ 49' 54''$ und das Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale :

$$b : c = 1 : 0,5453484$$

$$1 : 0,5453307 = 3 \sqrt{\frac{1}{11}} : \sqrt{\frac{1}{11}}.$$

Ueber die aus Cyanursäure und Aether entstehenden Verbindungen ;

von Dr. *Limpricht*,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Göttingen *).

Die letzten Untersuchungen von Wöhler über die Cyanursäure **) haben mit der größten Wahrscheinlichkeit dargethan, daß die Zusammensetzung dieser Säure durch $C_6 N_3 HO_4$ ausgedrückt wird, daß also 1 Aeq. Wasserstoff zu ihrer Constitution gehört und daß sie eine zweibasische Säure ist. Diese Ansicht ist neuerlich von Hrn. Wurtz wieder in Abrede gestellt worden, auf den Grund einer von ihm entdeckten Aetherverbindung, die er durch Erhitzen eines Gemisches von cyanursaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali erhielt ***), und die gerade dadurch ein besonders großes Interesse darbietet, daß sie nach der Formel $C_6 N_3 O_8 + 3 C_4 H_8 O$ zusammengesetzt betrachtet werden kann, also die frühere Ansicht von der Constitution der Cyanursäure, wonach diese $C_6 N_3 O_8$ und eine dreibasische Säure ist, zu bestätigen scheint. Wiewohl bei einem so ausgezeichneten Chemiker wie Wurtz, an der Richtigkeit der von ihm gefundenen analytischen Resultate nicht zu zweifeln war, so war doch in den Angaben über das Verhalten dieses Körpers keine Thatsache zu finden, welche mit Gewissheit die Annahme rechtfertigte, derselbe sey wirklich die Verbindung der dreibasischen Cyanursäure, $C_6 N_3 O_8$, mit 3 Aeq. Aethyloxyd. Zur Lösung dieser Zweifel habe ich auf Veran-

*) Vorläufige Notiz aus einer ausführlicheren Arbeit, mit welcher der Verfasser noch beschäftigt ist und die er als Dissertation publiciren wird. W.

**) Diese Annal. Bd. LXII, S. 24.

***) Compt. rend. 1848, XXVI, XXVII, XXVIII.

lassung des Hrn. Prof. Wöhler über diesen Gegenstand eine Untersuchung vorgenommen, aus der ich folgern zu können glaube, daß die von Wurtz entdeckte Verbindung, obgleich sie in der That die von ihm angegebene quantitative Zusammensetzung hat, doch weder Cyanursäure noch Aethyloxyd enthält, also nicht als die Aethyloxydverbindung von dreibasischer Cyanursäure betrachtet werden kann, ihr Daseyn also nicht die neuere Ansicht von der Constitution der Cyanursäure zu widerlegen vermag.

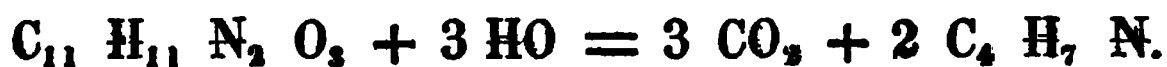
Es geht dieses zunächst aus dem Verhalten dieses Körpers zu Alkalien hervor. Nach allen bisherigen Erfahrungen werden alle wahren Aethylverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien auf die Weise zersetzt, daß sich ein Salz von der darin enthaltenen Säure bildet, und das Aethyl oder Aethyloxyd als Alkohol zum Vorschein kommt.

Wurtz selbst hatte schon gefunden, daß bei Behandlung seines Cyanuräthers mit Kalilauge nicht Cyanursäure und Alkohol, sondern Kohlensäure und Aethylamin erhalten werden. Ich habe dieses Verhalten bestätigt gefunden, jedoch dabei die Beobachtung gemacht, daß der Bildung von Kohlensäure und Aethylamin die Bildung eines andern Körpers vorangeht. Diefes läßt sich besser beobachten, wenn man Barytwasser statt der Kalilauge anwendet. Beim Kochen damit nimmt der Cyanuräther 3 Aeq. Wasser auf, giebt 3 Aeq. Kohlensäure an den Baryt und es bleibt, nach der Entfernung des Baryts und dem Abdampfen, ein terpentinarartiger Körper von der Zusammensetzung $C_{15} H_{18} N_3 O_3$. Er destillirt bei 170° zum Theil unverändert über, zum Theil setzt er sich in 1 Aeq. Aethylamin und einen andern weniger flüchtigen Körper um.

$C_{15} H_{18} N_3 O_3$ zerfällt in $C_4 H_7 N + C_{11} H_{11} N_2 O_3$.

Diese Umsetzung findet rascher bei 200° statt. Der feste Körper zeigt weder saure noch alkalische Reaction und kann mit keinem andern Körper verbunden werden. Er schmilzt bei

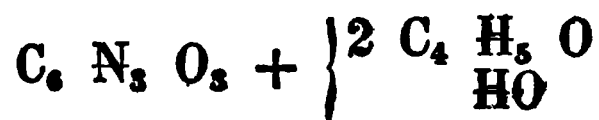
bei 106°, sublimirt bei etwa 250°. Mit Kalilauge gekocht nimmt er Wasser auf und zerfällt in Kohlensäure und Aethylamin.



Ich habe mich überzeugt, daß mit Kalilauge dieselben Producte entstehen; denn unterbricht man den Proceß, noch ehe er zu Ende geführt ist, so findet man im Rückstande sowohl den dickflüssigen Körper $\text{C}_{15} \text{H}_{15} \text{N}_3 \text{O}_3$, als auch den krystallinischen $\text{C}_{11} \text{H}_{11} \text{N}_2 \text{O}_3$. Kali in absolutem Alkohol gelöst zu einer gleichen Lösung von Cyanuräther gesetzt, verursacht nach einiger Zeit schon in der Kälte einen Niederschlag von kohlensaurem Kali.

Im Laufe der Untersuchung habe ich verschiedene andere Körper aufgefunden, für deren näheres Studium es mir aber jetzt an Material fehlte, obgleich ich bei dieser Arbeit eine Quantität Cyanursäure verbrauchte, die ich aus mindestens 6 Pfund reinem Harnstoff dargestellt hatte.

Nur einen von diesen Körpern, den ich näher untersucht habe, und der mit dem von Wurtz entdeckten in naher Beziehung steht, will ich hier noch etwas ausführlicher beschreiben. Die empirische Formel für diesen Körper ist $\text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{N}_3 \text{O}_6$, während der sogenannte Cyanuräther von Wurtz $\text{C}_{13} \text{H}_{15} \text{N}_3 \text{O}_6$ ist. Wenn dieser letztere, wie also Wurtz wirklich annimmt, als $\text{C}_6 \text{N}_3 \text{O}_3 + 3 \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}$ betrachtet wird, so könnte die Zusammensetzung des von mir beobachteten durch



vorgestellt werden.

Er wird bei der Bereitung des Wurtz'schen Cyanuräthers erhalten, und geht, wie es scheint, mit Methylamin verbunden bei verstärkter Hitze am Ende der Operation aus dem Gemenge von ätherschwefelsaurem und cyanursaurem Kali über. Da diese Verbindung nicht krystallisirt, so bleibt sie in der Mutter-

lauge des Cyanuräthers. Durch Kochen mit Barytwasser wird sie zersetzt, das Methylamin entweicht und der neue Körper krystallisirt aus der mittelst Schwefelsäure vom Baryt befreiten Flüssigkeit in schönen sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung. In heißem Wasser, Weingeist und Aether ist er ziemlich leicht löslich, aus diesen beiden krystallisirt er in stumpfen Rhomboëdern. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Bei 173° schmilzt er und kann in höherer Temperatur unverändert sublimirt werden.

Weder in trockenem Ammoniakgas, noch in Salzsäuregas nimmt er an Gewicht zu. In Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser löst er sich leichter, als in Wasser, krystallisirt aber mit seinen vorigen Eigenschaften wieder heraus. Die heiße ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, läßt beim Erkalten nadelförmige Krystalle fallen, deren Zusammensetzung $C_{14} H_{10} N_3 O_5 + AgO$ ist; sie giebt ebenfalls mit Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydullösungen krystallinische Niederschläge. Mit Kali und Baryt konnten selbst dann keine Verbindungen erhalten werden, als die Silberverbindung genau mit Chlorkalium oder Chlorbarium ausgefällt wurde.

Die Bleiverbindung mit ätherschwefelsaurem Kali gemengt der trocknen Destillation unterworfen, liefert den Wurtz'schen Cyanuräther.

Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt dieser Körper Aethylamin.

Aus diesem Körper läßt sich eben so wenig wie aus dem von Wurtz entdeckten, Cyanursäure oder Alkohol abscheiden, obgleich er, wie erwähnt, als $C_6 N_3 O_5 + \left. \begin{matrix} 2 C_4 H_5 O \\ HO \end{matrix} \right\}$, also als ein zweiter Aether der dreibasischen Cyanursäure mit 1 Aeq. Wasser statt des dritten Aetheratoms, oder auch als der Aether der als zweibasisch genommenen Cyanursäure, nämlich als $C_6 N_3 H O_4 + 2 C_4 H_5 O$, betrachtet werden könnte.

Wie die wahre Constitution dieser Körper ist, kann, wie ich glaube, gegenwärtig nicht entschieden werden. Jedenfalls aber scheint es mir ausgemacht, daß sie weder Cyanursäure noch Aethyloxyd enthalten. Schon ihre Entstehung bei einer so hohen Temperatur, bei der, wie die Erfahrung gezeigt hat, Cyanursäure und Aethyloxyd stets eine Metamorphose erleiden, liefs im Voraus schliessen, daß sie diese Verbindungen nicht mehr als solche enthalten können. Am ersten noch könnte man sie mit der Isäthionsäure vergleichen, die aus dem mit Aethyloxyd isomeren Aether gebildet zu werden scheint, und aus der ebenfalls weder Aether noch Alkohol abgeschieden werden kann.

Methode zur Darstellung reiner Titansäure.

Unter den bekannten Methoden, die Titansäure rein und eisenfrei darzustellen, halte ich die aus reinem Titanchlorid für die zweckmässigste. Man bereitet es auf die bekannte Art durch Glühen eines Gemenges von Rutilpulver und Kohle in trockenem Chlorgas, gießt es vom Eisenchlorid ab in eine tubulirte Retorte auf blankes Kupfer oder Quecksilber, womit man es eine Zeit lang in Berührung läßt, und destillirt es dann vorsichtig davon ab. Es wird dann allmähig, unter Vermeidung von Erhitzung und dadurch entstehender Trübung, mit Wasser vermischt und aus der Lösung die Titansäure als Ammoniaksalz gefällt.

Indessen scheint mir folgendes Verfahren weniger umständlich und leichter ausführbar zu seyn: Man schmilzt den sehr fein geriebenen Rutil in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der doppelten Gewichtsmenge kohlen-sauren

Kali's zusammen, pulverisirt die Masse und löst sie in einer Platinschaale in der erforderlichen Menge verdünnter Flusssäure auf. Hierdurch bildet sich das von Berzelius beschriebene, sehr schwer lösliche, leicht krystallisirende Fluortitankalium, welches sich in Schuppen abzuscheiden beginnt. Man erhitzt dann die Masse, erforderlichen Falles unter Zufügung von noch mehr Wasser, zum Sieden, bis sich das Salz wieder aufgelöst hat und filtrirt dann siedendheiß, wozu man sich gläserner Gefäße bedienen kann, wenn man einen unnöthigen Ueberschufs von Flusssäure vermieden hat. Beim Erkalten scheidet sich der größte Theil des Salzes in glänzenden Krystallschuppen ab, so daß die Flüssigkeit zu einem Magma geseht. Man filtrirt das Salz ab, drückt es zusammen, wäscht es einige Mal mit kaltem Wasser aus, preßt es zwischen Löschpapier und reinigt es vollkommen durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Nach dem Trocknen bildet es eine dem Cholesterin ähnliche, perlmutterglänzende, blättrige Masse. Aus seiner heiß bereiteten Lösung in Wasser wird durch kaustisches Ammoniak schneeweißes, mit Schwefelammonium vollkommen weiß bleibendes titansaures Ammoniak gefällt, welches in Salzsäure leicht löslich ist und durch Glühen, unter Ammoniakentwicklung und Verglimmen, reine Titansäure giebt.

Dieses Fluortitankalium hat die sonderbare Eigenthümlichkeit, aus einer kalten Lösung in Wasser durch Ammoniak nicht sogleich gefällt zu werden. Erhitzt man sie aber, so wird der Titangehalt vollständig ausgefällt. Diesen Umstand kann man mit Vortheil benutzen, um aus der von seiner Bereitung übrig bleibenden Mutterlauge das Eisen auszufällen und so auch aus dieser noch reine Titansäure zu erhalten. Man vermischt diese Mutterlauge mit verdünntem Ammoniak, indem man einen zu großen Ueberschufs davon vermeidet. Hierdurch wird alles Eisenoxyd mit nur sehr wenig Titansäure ausgefällt. Die Flüssigkeit muß nun sogleich vom Eisenniederschlag abfiltrirt wer-

den, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur auch die Titansäure nach einiger Zeit niederzufallen anfängt. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und dadurch alle Titansäure als reines titansaures Ammoniak gefällt.

Eben so anwendbar ist diese Methode zur Darstellung von reiner Titansäure aus Titaneisen. Nachdem man es mit kohlen-saurem Kali geschmolzen hat, wird die Masse in verdünnter Flusssäure gelöst, wobei das meiste Eisenoxyd titanfrei zurückbleibt. Nachdem das meiste Fluortitankalium auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die eisenhaltigen Mutterlaugen, zur höheren Oxydation des Eisens, mit Chlorwasser oder einem unterchlorigsaurem Alkali versetzt und dann wie eben behandelt. Vielleicht zeigt es sich bei näherer Prüfung und mit Beachtung gewisser Vorsichtsmaafsregeln, dafs diese Methode selbst zur quantitativen Analyse der Titaneisenarten anwendbar ist.

W.

Ueber die Gegenwart von Harnstoff und Hippur-säure im Ochsenblut;

von *F. Verdeil* und *C. Dollfus*.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt die Bestandtheile des Blutes zu untersuchen, die nur in geringer Menge in demselben vorkommen, und wir sind der Ansicht, dafs sie alle eine gewisse Wichtigkeit erlangen können, je nach dem physiologischen oder pathologischen Zustand des Individuums, dessen Blut der Untersuchung unterworfen wird.

Wir mufsten mit der Untersuchung des Ochsenbluts den Anfang machen, da wir zur Erlangung der ersten Aufschlüsse

über die Natur der gesuchten Stoffe einer bedeutenden Menge dieser Flüssigkeit bedurften. Nachdem einmal die verschiedenen Substanzen erkannt sind, ist es leicht, durch gute Methoden sie auch in kleineren Quantitäten dieser Flüssigkeit nachzuweisen.

Um versichert zu seyn keine Zersetzungsproducte zu erhalten, haben wir die Anwendung von Reagentien, welche die Blutsubstanzen verändern konnten, vermieden; wir haben immer im Wasserbad abgedampft, so daß die Flüssigkeit niemals siedete. In manchen Fällen waren wir selbst genöthigt das Verdunsten im leeren Raum vorzunehmen.

Die erste Operation, welche wir vornahmen, bestand in der Entfernung des Fibrins, was durch Schlagen des noch warm aus dem Körper des Thieres aufgesammelten Bluts bewirkt wurde. Das fibrinfreie Blut wurde hierauf, mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt, im Wasserbade erwärmt, bis das Albumin und der Farbstoff coagulirt waren. Der coagulirte Theil wurde durch Leinwand von der Flüssigkeit getrennt; letztere ist von einer durch die Wärme nicht gerinnbaren Substanz etwas gefärbt. In einer Porcellanschale wurde die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand mit seinem gleichen Volum Alkohol vermischt, wobei sogleich ein reichlicher Niederschlag entstand. Man fügte so lange Alkohol zu, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wurde, überließ das Gemenge 24 Stunden sich selbst und trennte hierauf die Flüssigkeit von dem Niederschlag, welchen man mit Alkohol auswusch. Letzterer besteht aus einer albuminartigen Substanz, welche in Wasser sich wieder löst; es ist gewöhnliches Albumin, welches beim Erhitzen nicht vollständig coagulirt wurde.

Der Niederschlag enthält außerdem Chlornatrium und phosphorsaures Natron. Löst man ihn wieder in Wasser auf und setzt essigsaures Bleioxyd hinzu, so entsteht ein voluminöser

Niederschlag. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird von basisch-essigsauerm Bleioxyd gefällt. Letzterer Niederschlag besteht aus dem Bleisalz einer stickstofffreien organischen Säure, welche mit den durch Oxydation des Zuckers entstehenden Säuren Aehnlichkeit besitzt. Wir haben bis jetzt nicht genug davon erhalten, um es der Analyse unterwerfen zu können. Mit Kupferoxyd bildet diese Säure ein krystallinisches Salz, welches bei 140° sich unter Hinterlassung von metallischem Kupfer zersetzt. Es verbrennt unter Verbreitung eines entschiedenen Caramelgeruchs.

Die alkoholische Lösung, welche die durch Alkohol nicht gefällten Substanzen des Bluts gelöst enthält, wird destillirt. Wenn aller Alkohol entfernt ist, versetzt man die sehr concentrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich sogleich eine unlösliche Substanz ab, welche sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt. Man bemerkt zugleich einen starken, stechenden Geruch, der demjenigen der flüchtigen Säuren der Butter ähnlich ist. Untersucht man die abgeschiedene Substanz unter dem Mikroskop, so findet man sie aus Fettkügelchen und undeutlichen Krystallgruppen bestehend, welche selbst ein fettiges Aussehen zeigen und das Licht schwach polarisiren. Es finden sich auch einige tief-rothe, undurchsichtige Massen, welche die Form der von Virchow *) unter dem Namen Hämatoidin beschriebenen Krystalle besitzen, nur sind sie weniger durchscheinend. Der gröfsere Theil der Fettkugeln besteht aus Oelsäure, welche in dem Blut mit Natron verbunden war.

Die Flüssigkeit wird abfiltrirt. Da die überschüssige Schwefelsäure vielleicht zersetzend auf einige Substanzen des Bluts einwirken könnte, so nehmen wir dieselbe durch kohlen-sauren Kalk weg, verdampfen hierauf zur Trockne und ent-

*) In dessen Archiv f. path. Chem. Bd. I, S. 388.

fernen die letzten Antheile von Wasser durch Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure im leeren Raume. Die vollkommen trockne Masse wird mit kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen, worin sich fast nur der Harnstoff löst, welcher aus der alkoholischen Lösung krystallisirt. Ist der Rückstand nicht ganz trocken und der Alkohol nicht wasserfrei und kalt, so löst sich ein Gemenge auf, woraus Nichts krystallisirt, und welches keine entschiedene Reaction des Harnstoffs unter dem Mikroskop, mit Salpetersäure oder Oxalsäure liefert.

Die Elementaranalyse ergab die Identität der erhaltenen Krystalle mit Harnstoff :

0,3129 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2212 Grm. Kohlensäure und 0,1886 Grm. Wasser.

In 100 Theilen übereinstimmend mit der Formel des Harnstoffs :

| | C, N, H, O, | gefunden |
|-------------|-------------|----------|
| Kohlenstoff | 20,00 | 19,27 |
| Wasserstoff | 6,67 | 6,68. |

Nach Entfernung des Harnstoffs durch Behandlung mit kaltem Alkohol zieht man den Rückstand von Neuem mit einer Mischung von Alkohol und Aether in der Wärme aus. Es löst sich hierbei eine beträchtliche Menge von hippursaurem Kalk auf, welcher sich beim Verdampfen in strahlenförmig krystallisirten Nadeln abscheidet. Das Kalksalz kann man durch eine Säure zersetzen, und die abgeschiedene Hippursäure durch wiederholte Krystallisationen rein erhalten.

Die Elementaranalyse lieferte den Beweis, dass die aus Blut abgeschiedene Säure Hippursäure ist :

0,3055 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6129 Grm. Kohlensäure und 0,1188 Grm. Wasser.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der für die Hippursäure berechneten überein :

| | C, H, N O. | gefunden |
|-------------|------------|----------|
| Kohlenstoff | 54,50 *) | 54,73 |
| Wasserstoff | 4,71 | 4,32. |

In dem warmen Alkohol lösen sich immer auch die Kalksalze flüchtiger Säuren auf, welche man durch den eigenthümlichen Geruch erkennt, der sich auf Zusatz von Säure entwickelt.

Ueber einige Salze der arsenigen Säure; von *James Stein*.

Obgleich der saure Character der arsenigen Säure ziemlich entschieden ausgesprochen sich zeigt, so ist doch die Zusammensetzung erst weniger Salze derselben hinreichend bekannt. Es mag diess zum Theil darin seine Ursache haben, dafs die Säure sich in wechselnden Verhältnissen mit den Basen verbindet, und dafs die Zusammensetzung der Salze durch verhältnismäfsig geringfügige Umstände geändert wird, wie z. B. durch einen geringen Ueberschufs an Säure oder an Basis in der Lösung, wodurch eine alkalische Reaction der Salze sich nur schwierig vermeiden läfst. Vor Kurzem haben Pasteur und Filhol **) eine Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlicht, welche indessen über die Verbindungen der alkalischen Erden mit arseniger Säure nur wenig Aufschlufs giebt. Die von mir untersuchten Salze sind grösstentheils von denen jener Chemiker verschieden.

*) Die gefundenen Zahlen entsprechen in dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte dem hippursäuren Kalk nicht der krystallisirten Hippursäure, welche 60,34 pC. Kohlenstoff und 5,02 pC. hätte liefern müssen.
D. Red.

**) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 308.

Die arsenigsauren Salze mit alkalischer Basis sind in jedem Verhältniss in Wasser löslich, die der alkalischen Erden lösen sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Säuren und in Alkalien, die der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Salze enthalten gewöhnlich Wasser, wovon nur ein Theil bei 100° weggeht.

Ich habe folgende arsenigsaure Salze untersucht.

Arsenigsaures Ammoniak, $2 \text{ N H}_4 \text{ O, As O}_3$. Es wird durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf arsenige Säure in kleinen Krystallen erhalten, welche man mit Alkohol oder Aether, worin sie unlöslich sind, auswaschen kann. An der Luft werden sie schnell zersetzt, indem sie sämmtliches Ammoniak verlieren. Zur Analyse stellte ich das Salz unter Anwendung von überschüssigem Ammoniak dar, und wusch es mit Aether aus. Es wurde hierauf durch Pressen zwischen mehreren Lagen Filtrirpapier getrocknet und zur Vermeidung eines Verlustes an Ammoniak in verdünnter Salzsäure gewogen. Die arsenige Säure wurde aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, und in dem Filtrat das Ammoniak in der Form von Platinsalmiak bestimmt. Auch durch Stehenlassen einer gewogenen Menge des Salzes über concentrirter Schwefelsäure bis das Gewicht derselben nicht mehr abnahm habe ich dieselbe Zusammensetzung gefunden, nämlich in 100 Theilen :

| | berechnet | | gefunden |
|----------------------|-----------|--------|----------|
| As O ₃ | 99 | 65,56 | 65,15 |
| 2 N H ₄ O | 52 | 34,44 | 34,85 |
| | 151 | 100,00 | 100,00. |

Die Lösung dieses Salzes, welche mit einem kleinen Ueberschuss von arseniger Säure versetzt wurde, um freies Ammoniak zu vermeiden, habe ich zur Darstellung einiger unlöslichen Salze durch doppelte Zersetzung, angewendet. Der geringe Ueberschuss der arsenigen Säure tritt hierbei nicht in die

Verbindung ein. Pasteur hat ein mit dem vorhergehenden übereinstimmendes Salz beschrieben.

Arsenigsaurer Baryt. Setzt man zu einer Lösung von arseniger Säure Barytwasser bis kein Niederschlag mehr entsteht, so fällt arsenigsaurer Baryt als weisse flockige Masse nieder. Zusatz von Weingeist vermehrt die Menge des Niederschlags. Ich sammelte das Salz auf dem Filter und wusch es mit verdünntem Alkohol aus, worin es indessen etwas löslich ist, so dass man das Ende nicht leicht erkennen kann. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist die Formel des Salzes $2 \text{ BaO}, \text{As O}_3 + 4 \text{ HO}$. Bei 100° gehen 2 Aeq. Wasser weg, der Rest bei stärkerem Erhitzen, wobei zugleich metallisches Arsenik sublimirt, während der Rückstand arseniksauren Baryt enthält. Zur Analyse des Salzes erwärmte ich es mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, fällte den Baryt durch Schwefelsäure und bestimmte die arsenige Säure aus dem Filtrat in der Form von arsensaurem Ammoniak - Talkerde. Der ganze Wassergehalt des Salzes ergab sich aus dem Verlust. Ich erhielt bei der Analyse folgende Resultate :

| | berechnet | | gefunden |
|-------------------|-----------|--------|----------|
| 2 BaO | 153,4 | 53,15 | 53,35 |
| As O ₃ | 99 | 34,35 | 34,57 |
| 4 HO | 36 | 12,50 | 12,08 |
| | 288,4 | 100,00 | 100,00. |

Arsenigsaurer Strontian. Eine wässrige Lösung von arseniger Säure bringt in Strontianwasser keinen Niederschlag hervor, aber arsenigsaures Ammoniak fällt die Lösung von Strontiansalzen in weissen Flocken, deren Menge auf Zusatz von Weingeist zunimmt. Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und wird beim Verdampfen der wässrigen Lösung als feines, krystallinisches Pulver erhalten. Nachdem dieses Salz wie das vorhergehende ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet war, besafs es die Formel :



Es verliert bei 100° 1 Aeq. Wasser, und wird bei stärkerer Hitze ähnlich wie das Barytsalz zersetzt. Bei der Analyse dieses Salzes löste ich es in verdünnter Salzsäure, fällte die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff, löste den Niederschlag nebst dem Filter in Königswasser und fällte die Arsen-säure durch Zusatz von Magnesialösung und Ammoniak. Der Strontiangehalt wurde als schwefelsaurer Strontian bestimmt.

| | berechnet | | gefunden |
|-------------------|-----------|--------|----------|
| Sr O | 52 | 27,82 | 29,22 |
| As O ₃ | 99 | 52,94 | 51,45 |
| 4 HO | 36 | 19,24 | 19,33 |
| | 187 | 100,00 | 100,00. |

Arsenigsaurer Kalk. Durch Fällung von arseniger Säure mit überschüssigem Kalkwasser erhält man wahrscheinlich ein Gemenge zweier Salze; die Analysen des Niederschlags zeigen nämlich auf die Formel 2 CaO, As O₃ berechnet einen Ueberschufs von Kalk, welcher auf eine Beimengung von 3 CaO, As O₃ hindeutet. In einem Ueberschufs von arseniger Säure löst er sich auf, oder wenn derselbe weniger beträgt als zur Lösung erforderlich ist, so bleibt ein Salz zurück, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen über Schwefelsäure sich durch : 3 CaO, 2 As O₃ + 3 HO darstellen läßt. Es verliert bei 100° 1 Aeq. Wasser und wird beim Glühen ähnlich wie die vorhergehenden Salze zersetzt. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

| | berechnet | | gefunden |
|---------------------|-----------|-------|----------|
| 3 CaO | 84 | 27,2 | 26,1 |
| 2 As O ₃ | 198 | 64,1 | 65,7 |
| 3 HO | 27 | 8,7 | 8,2 |
| | 309 | 100,0 | 100,0. |

Arsenigsaure Magnesia. Vermischt man Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und arsenigsaurem Ammoniak, so entsteht erst nach mehreren Tagen ein geringer Niederschlag.

Ist freies Ammoniak vorhanden, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag, welchen ich dadurch frei von beigemengter Magnesia erhalten habe, dafs ich die Magnesialösung zuerst mit so viel Salmiak versetzte, dafs in ihr durch Ammoniak keine Fällung mehr entstand, worauf ich arsenigsaures Ammoniak und Ammoniak zufügte, den Niederschlag auswusch und über Schwefelsäure trocknete. Ein allzugroßer Zusatz von Salmiak ist zu vermeiden, weil die arsenigsaure Magnesia in Salmiaklösung auflöslich ist. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Salz kein Wasser mehr, und auf 1 Aeq. arsenige Säure 3 Aeq. Magnesia. Die Analyse desselben geschah einfach in der Weise, dafs das Salz mit Königswasser gekocht und durch Ammoniak als arsensaure Magnesia-Ammoniak gefällt wurde. Es blieb hierbei Magnesia in Lösung, welche durch Zusatz von phosphorsaurem Natron gefällt werden kann. Die Analyse ergab :

| | berechnet | | gefunden |
|-------------------|-----------|------|----------|
| 3 MgO | 60 | 37,7 | 37,9 |
| As O ₃ | 99 | 62,3 | 62,1 |
| | 100,0 | | 100,0. |

Arsenigsaures Manganoxydul. Arsenigsaures Ammoniak bewirkt in Manganoxydullösung einen blafs rosenrothen Niederschlag, welcher an der Luft, selbst beim Auswaschen auf dem Filter, schnell braun wird. Setzt man ihn länger der Einwirkung der Luft in der Flüssigkeit oder auf dem Filter aus, so wird er schwarz. Bei abgehaltener Luft ausgewaschen und sorgfältig über Schwefelsäure getrocknet, läßt sich seine Formel durch $3 \text{ MnO} , 2 \text{ As O}_3 + 5 \text{ HO}$ darstellen; er wird hierbei nur oberflächlich braun gefärbt. Bei 100° verliert er ein Atom Wasser. Seine Zersetzung in höherer Temperatur weicht von der der übrigen Salze ab, indem arsenige Säure sich verflüchtigt, während im Rückstand Arsen-Mangan und arsensaures Manganoxydul bleibt. Die Analyse des Salzes ergab die Zusammensetzung :

| | | berechnet | gefunden |
|---------------------|-----|-----------|----------|
| 3 MnO | 108 | 30,73 | 29,69 |
| 2 As O ₃ | 198 | 56,43 | 58,50 |
| 5 HO | 45 | 12,84 | 11,81 |
| | 351 | 100,00 | 100,00. |

Bei der Zersetzung des vorhergehenden Salzes habe ich die arsenige Säure in einer besonderen Form erhalten, welche vielleicht eine neue Modification dieser Säure ist. Dampft man nämlich arsenigsaures Manganoxydul mit einem grossen Ueberschufs von Salzsäure ab, so schlägt sich arsenige Säure in feinen, krystallinischen Flocken nieder. Die Krystalle besitzen so geringe Dimensionen, dafs sie selbst unter dem Mikroskop nicht deutlich von einander getrennt erscheinen, sondern schneeartige Flocken bilden. Sie lösen sich sehr schnell in Säuren, Alkalien und auch, doch weniger, in Wasser auf.



**Daturin, in dem Harn mit Stramonium vergifteter
Personen nachgewiesen;
von Robert Allan.**



In dem „Lancet“ vom 18. September 1847 habe ich einen Vergiftungsfall mit Datura Stramonium beschrieben, in welchem ich die Gegenwart von Daturin, in dem aus der Harnblase des Gestorbenen entnommenen Urin nachgewiesen habe. Ich habe seitdem in zwei anderen Fällen Gelegenheit gehabt den Harn von Personen zu untersuchen, welche böswillig mit derselben Pflanze vergiftet waren und in beiden Fällen hinlänglich das Vorhandenseyn von Daturin in diesem Secret nachgewiesen. Die Wichtigkeit eines derartigen Nachweises einer Vergiftung

mit Stramonium für die gerichtliche Medicin ist einleuchtend, wenn wir bedenken, daß sich dasselbe mehrere Stunden nach dem Genuß des Mittels, während der Patient schon auf dem Wege der Genesung ist, entdecken läßt, wenn auch die erbrochenen Substanzen durch Personen entfernt worden seyn mögen, welche für die Zerstörung aller Spuren ihres Verbrechens interessirt sind. Ich will daher eine kurze Beschreibung der zwei erwähnten Fälle mittheilen.

I. Fall. Champah, indianischer Arbeiter, 40 Jahre alt, wurde von der Polizei auf der Strafe in bewußtlosem Zustande gefunden und in das Civilhospital von Mauritius den 6. Juli 1848 abgeliefert. Nach Anwendung der Magenpumpe und eines Purgirmittels kam der Patient in wenigen Stunden zu Bewußtseyn und wurde nach 4 Tagen geheilt entlassen.

Ich erhielt 24 Unzen des Harns, welchen der Kranke den Tag nach der Vergiftung gelassen hatte, und prüfte ihn auf Daturin nach Henry's *) Methode. Ich bekam hierdurch mehrere Krystalle des Alkaloids, von welchen einer $1\frac{1}{2}$ Zoll lang war. Ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) wurde zu einem Theil der Krystallmasse auf einer Glasplatte gebracht, und nach Verlauf von 24 Stunden zeigten sich unter dem Mikroskop bei 310 facher Linearvergrößerung zahlreiche, nadelförmige Krystalle, von welchen einige von $1\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ eines Zolls lang waren, umgeben von öartigen Tropfen. Die gewöhnlichen Reagentien gaben nach Zusatz zu der wässerigen Lösung (nach 24 Stunden) folgende Niederschläge :

Goldchlorid eine geringe citrongelbe Fällung, Platinchlorid eine isabellfarbige, Jodtinctur eine reichliche kermesartige und eine wässerige Gerbstofflösung eine reichliche weiße Fällung.

II. Fall. Boodwah, 12 Jahre alt, Sohn des vorhergehenden, wurde gleichfalls in bewußtlosem Zustande in dasselbe Hospital,

*) Journ. de Pharm. T. XXI, p. 223 (Mai 1835).

wenige Stunden vor seinem Vater, gebracht; er bekam eine halbe Drachme schwefelsaures Zinkoxyd ein, wodurch Erbrechen stattfand und zugleich wurde durch Ricinusöl Oeffnung bewirkt. Der Patient erholte sich allmählig und verlief das Hospital gesund, zugleich mit seinem Vater. Ich erhielt 40 Unzen Harn, welchen er den Tag nach der Vergiftung gelassen hatte, und untersuchte ihn in derselben Weise, wie den vorigen.

Ich fand dieselben Resultate; die vier Reagentien bewirkten eher noch reichlichere Niederschläge als im vorhergehenden Fall. Von der wässerigen Lösung eines Theils der aus dem Harn von Boodwah erhaltenen Krystalle wurden drei oder vier Tropfen in das Auge einer Person gebracht, wodurch nach Verlauf einer Stunde eine geringe Ausdehnung der Pupille bewirkt wurde. Zugleich mit den vorhergehenden Versuchen behandelte ich den Harn einer gesunden Person in der nämlichen Weise; ich erhielt keine der Erscheinungen, welche der Harn Champah's und Boodwah's gezeigt hatte; in der That bewirkten die 4 Reagentien keinen Niederschlag in dem Harn dieser Person.

Das Stramonium, gewöhnlich eine Infusion der Samen, wird von den Indianern in Mauritius häufig in der Absicht gegeben, um eine Bewusstlosigkeit zu erzielen, während welcher sie ihre Opfer ausplündern, und es ist erwähnenswerth, daß die Nufs der Myrobalanen, welche ein kräftiges adstringirendes Mittel ist, in dem Besitze vieler Personen gefunden wurde, welche wegen Verdachts von Vergiftung mit Stramonium gefänglich eingezogen wurden. Sollte nicht die Infusion der Myrobalanen von ihnen als Gegenmittel angewendet werden, da diese mit Daturin einen unlöslichen Niederschlag bildet, wenn sie zufällig von den vergifteten Speisen geniefen, welche zur Betäubung anderer zubereitet waren?

Ueber den Farbstoff des Sandelholzes;

von *A. Weyermann* und *E. Häffely*.

Die von L. Meyer (Arch. Pharm. [2] LV, 285; LVI, 41 und diese Annalen Bd. LXXII) veröffentlichte Untersuchung des Sandelholzes veranlafte uns, eine Reindarstellung der darin beschriebenen Farbstoffe vorzunehmen, um dieselben der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Pelletier (Ann. chem. phys. [2] LI, 193) stellte zuerst den in dem Sandelholz enthaltenen Farbstoff, das Santalin, dar und gab ihm die Formel $C_{18}H_8O_3$.

Preisser (Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques etc. Rouen 1843; Berzelius Jahresber. XXIV, 508) hat sich auch mit diesem Farbstoff beschäftigt, und will ihn, wie die meisten Farbstoffe, farblos erhalten haben, was Bolley (diese Annalen Bd. LXII, S. 150) widerlegte. Dieser zog eine hellere Sorte Sandelholz mit Weingeist aus und fällte die Lösung durch Wasser; in dem auf diese Weise dargestellten Körper fand er 67,2 pC. Kohlenstoff und 5,6 bis 6,0 pC. Wasserstoff; in dem aus dunklerem Holz ebenso bereiteten 65,3 bis 66,2 Kohlenstoff und 5,4 bis 5,6 Wasserstoff. Aus der helleren Sorte stellte Bolley durch Behandeln mit Kalilauge, Fällen mit Salzsäure, Lösen des Niederschlags in Weingeist und Fällen mit Wasser den Farbstoff ebenfalls dar und fand in dem auf diese Weise gewonnenen Präparate 64,3 bis 64,7 pC. Kohlenstoff und 4,9 bis 5,3 pC. Wasserstoff. Die von Bolley dargestellten Verbindungen dieses Farbstoffs mit Bleioxyd zeigten wechselnde Mengen von Bleioxyd.

Meyer findet in dem Sandelholz eine harzartige Säure, die den eigentlichen Farbstoff ausmacht, die *Santalsäure*, aufser-

dem einen Farbstoff, den er Santaloxyd nennt und weiter vier farbstoffähnliche Körper, denen er die Namen Santalid, Santaloid, Santalidil und Santaloidid zutheilt. Die letztgenannten vier Körper sollen in dem wässerigen Auszug von Sandelholz vorkommen; wir beschäftigten uns mit deren Darstellung nicht, da wir durch Behandlung einiger Pfunde Sandelholz mit siedendem Wasser und Abdampfen der Lösung einen gummiartigen Körper erhielten, der wenig Farbstoff enthielt und dessen Menge im Verhältniß zur angewandten Menge des Holzes sehr gering war.

Zur Darstellung der Santalsäure zieht Meyer Sandelholz mit Weingeist aus, dampft die Lösung ein, kocht den dadurch erhaltenen harzartigen Körper mit Wasser aus und löst ihn von Neuem in Weingeist. Diese Lösung versetzt er mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker und erhält einen dunkel violetten Niederschlag, santalsaures Bleioxyd, aus dem er durch Zersetzung mit Schwefelsäure die Santalsäure in rothen Schuppen erhält. Aus der vom santalsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit stellt Meyer nach einer in obiger Abhandlung beschriebenen, sehr umständlichen Methode sogenanntes Santaloxyd dar.

Die nach Meyer's Vorschrift dargestellte Santalsäure hatte im Allgemeinen die von demselben beschriebenen Eigenschaften. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, die Lösung ist blutroth und röthet Lackmus; Alkalien lösen sie leicht und färben sie dunkel violett; warme Essigsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen sie ebenfalls. Die Verbindungen der Säure mit Baryt und Kalk sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Nach Meyer's Vorschrift bereitet hinterläßt die Santalsäure beim Verbrennen noch eine große Menge von Asche; frei von Aschenbestandtheilen erhielten wir dieselbe durch Versetzen der weingeistigen Lösung mit etwas Salzsäure und Niederschlagen durch Wasser.

Wir lösten die so gereinigte Säure von Neuem in Weingeist und erhielten nach dem Abdampfen ein krystallinisches rothes Pulver, das, bei 100° getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt wurde :

- I. 0,388 Grm. Substanz gaben 0,936 Grm. Kohlensäure und 0,183 Grm. Wasser.
- II. 0,444 Grm. Substanz gaben 1,073 Grm. Kohlensäure und 0,206 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen bei Berücksichtigung des aus dem Barytsalz gefundenen Atomgewichts zu der Formel $C_{30} H_{14} O_{10}$, welche in 100 Theilen verlangt :

| | Aeq. | berechnet | | gefunden | |
|-------------|------|-----------|-------|----------|--------|
| | | | | I. | II. |
| Kohlenstoff | 30 | 180 | 65,7 | 65,8 | 65,9 |
| Wasserstoff | 14 | 14 | 5,1 | 5,2 | 5,2 |
| Sauerstoff | 10 | 80 | 29,2 | 29,0 | 28,9 |
| | | 274 | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

Das durch Versetzen der weingeistigen Lösung der Santal-säure mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker, Auswaschen des Niederschlags mit Weingeist dargestellte santal-saure Bleioxyd lieferte bei 100° getrocknet :

- I. auf 0,571 Substanz 0,346 schwefels. Bleioxyd = 44,6 pC. Bleioxyd.
- II. auf 0,656 Substanz 0,401 schwefels. Bleioxyd = 44,9 pC. Bleioxyd.

Ferner mit Kupferoxyd verbrannt :

- I. 0,466 Grm. Substanz gaben 0,631 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.
- II. 1,104 Grm. Substanz gaben 0,429 Grm. Kohlensäure und 0,280 Grm. Wasser.

Die Formel $PbO, C_{30} H_{13} O_9 + PbO, HO$ verlangt :

| | | berechnet | | gefunden | |
|-------------|------|-----------|-------|----------|--------|
| | Aeq. | | | I. | II. |
| Bleioxyd | 2 | 223,2 | 44,5 | 44,6 | 44,9 |
| Kohlenstoff | 30 | 180 | 36,2 | 37,0 | 35,3 |
| Wasserstoff | 14 | 14 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| Sauerstoff | 10 | 80 | 16,5 | 15,6 | 17,0 |
| | | 497,2 | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

Die Santalsäure löst sich leicht und vollständig in wässrigem Ammoniak. Diese Lösung fällten wir durch Chlorbarium, wuschen das erhaltene krystallinische dunkel violette Salz unter möglichstem Luftabschlufs mit Wasser aus und trockneten es bei 100°. Wir erhielten aus :

0,440 santalsaurem Baryt 0,155 schwefels. Baryt.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten :

- I. 0,315 Grm. Substanz gaben 0,594 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.
- II. 0,634 Grm. Substanz gaben 1,207 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

Die Formel $\text{BaO}, \text{C}_{30} \text{H}_{13} \text{O}_9$ verlangt :

| | | berechnet | | gefunden | |
|-------------|------|-----------|-------|----------|--------|
| | Aeq. | | | I. | II. |
| Baryt | 1 | 76,5 | 22,4 | 22,9 | 22,9 |
| Kohlenstoff | 30 | 180 | 52,7 | 53,2 | 53,7 |
| Wasserstoff | 13 | 13 | 3,8 | 4,6 | 3,5 |
| Sauerstoff | 9 | 72 | 21,1 | 19,3 | 19,9 |
| | | 341,5 | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

Bei der Berechnung der Analysen nahm man an, daß aller Baryt bei der Verbrennung mit Kupferoxyd als kohlensaurer Baryt zurückblieb; da aber wahrscheinlich ein Theil desselben beim Glühen die Kohlensäure abgegeben, so erklärt sich der Unterschied im Kohlenstoffgehalt.

Was das sogenannte Santaloxyd von Meyer betrifft, so gelang es uns weder nach Meyer's Vorschrift, noch auf eine

andere Methode, aus der vom ursprünglichen Niederschlag von santalsaurem Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit einen Körper darzustellen, der dem Santaloxyd von Meyer ähnlich sähe. Wir erhielten durch Abdampfen der Flüssigkeit, nach dem Entfernen des Bleis durch einen Strom Schwefelwasserstoff, einen gefärbten harzartigen Körper und suchten den Farbstoff durch Kochen mit Thierkohle zu entfernen. Diefß gelang indess vollständiger durch Füllen mit weingeistiger Bleizuckerlösung, die den Farbstoff früher als das Harz fällt. Durch Auflösen des entfärbten Harzes in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten erhielten wir farblose, seidenglänzende Krystalle, die sich beim Verbrennen wie ein Harz aufblähten und nicht den mindesten Rückstand ließen. Beim Erwärmen dieser Krystalle in Wasser schmelzen sie bei ungefähr 60° C. in eine Kugel zusammen und vertheilen sich dann im Wasser, indem sie dasselbe milchicht trüben.

Der Körper reagirt nicht auf Lackmus und löst sich weder in Säuren noch in Alkalien auf. Er enthält keinen Stickstoff.

Ueber die Darstellung von Aetherarten mit Hülfe von Kali und verschiedenen natürlichen Balsamen;

von *E. A. Scharling*.

(Aus : Oversigt over det Kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandlinger, 1849, p. 9).

Die von Fremy für die Zusammensetzung des Cinnameins aufgestellte Formel = $C^{54} H^{26} O^8$ kann als $2 (C^{16} H^7 O^2) + C^{22} H^{12} O^4$ betrachtet werden. Das erste Glied darin entspricht der von Plantamour für das Cinnamein angegebenen Formel, das zweite Glied aber der Formel für den Zimmtäther,

welchen Plantamour aus peruvianischem Balsam dargestellt hat. Da inzwischen Plantamour Weingeist bei seinen Untersuchungen angewandt hatte, und man daher Zweifel hegen konnte, ob nicht dieser Weingeist die Bildung des Zimmtäthers veranlaßt haben konnte, so unterwarf ich 1 Theil peruvianischen Balsam mit 2 — 3 Theilen Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht einer Destillation, nachdem das Gemisch 24 Stunden lang ruhig gestanden hatte. Das Destillat bestand aus Wasser und zwei öartigen Körpern, von denen der eine leichter und der andere schwerer als Wasser war. Der letztere war nach dem Austrocknen und Rectificiren eine ganz klare und das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche bei $+ 14^{\circ}$ ein specifisches Gewicht von 1,03 und einen Siedepunkt von $+ 205^{\circ}$ hatte. Gleich nach der Destillation hatte sie einen schwachen Geruch, der aber beim Stehen gewürzhaft wurde wie Zimmtäther. Beim Abkühlen in Schnee und Kochsalz bis zu $- 15^{\circ}$ blieb die ganze Flüssigkeit flüssig.

Die weniger specifisch schwere, ölähnliche Flüssigkeit kochte bei ungefähr $+ 180^{\circ}$, und ihr spec. Gewicht war geringer wie das von Wasser. Ihr Geruch war nicht unähnlich dem von Anis. Der Geschmack süßlich, aromatisch. Beim Abkühlen bis zu $- 15^{\circ}$ erstarrte der größte Theil der Flüssigkeit.

Diese beiden Flüssigkeiten erleiden beim Destilliren eine Verwandlung; selbst beim Erwärmen im Oelbade nehmen sie eine schwach weingelbe Farbe an, schon ehe sie anfangen zu kochen.

Da also diese beiden Flüssigkeiten große Aehnlichkeit mit Zimmtäther und Peruvian darboten, so suchte ich über ihre Identität damit, dadurch Kenntniß zu erhalten, daß ich sie mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff behandelte.

Ungeachtet der Entdecker der Xanthogensäure, der verstorbene Prof. Zeise, anführt, daß Aether und $C S^2$ mit Kalihydrat kein xanthogensaures Kali liefert, so glaubte ich doch,

dafs dieses Salz gebildet werden könnte, wenn man zusammengesetzte Aetherarten mit C S^2 und mit Kalihydrat behandelte. Da sich dann diese Vermuthung bei mehreren Aetherarten, namentlich beim essigsaurem Aethyloxyd, bestätigte, so vermischte ich die beiden aus dem peruvianischen Balsam erhaltenen Flüssigkeiten, aber jede für sich, mit C S^2 und mit pulverisirtem Kalihydrat.

Beide Flüssigkeiten erstarrten dadurch. Wurde nach einiger Zeit eine Probe von beiden Salzmassen zwischen Papier ausgepresst, in Wasser aufgelöst und diese Lösung mit einem Kupfersalz und einem Bleisalz vermischt, so bildete sich gelbes xanthogensaures Kupferoxyd und weifses xanthogensaures Bleioxyd.

Es kann also kein begründeter Zweifel mehr übrig seyn, dafs die specifisch schwerere Flüssigkeit Zimmtäther enthält, der also zum ersten Male ohne einen Zusatz von Weingeist dargestellt worden ist. In wie weit die specifisch leichtere Flüssigkeit Peruvín oder ein Gemisch von Peruvín und Zimmtäther ist, hoffe ich in Zukunft genauer aufzuklären, wenn es mir möglich geworden, die dazu nöthigen Elementaranalysen auszuführen.

Dafs Peruvín nicht durch Kalihydrat allein zersetzt wird, kann schwerlich als ein Beweis angesehen werden, dafs dieser Körper kein zusammengesetzter Aether sey. Ich hoffe aber durch Zersetzung der aus dem Peruvín mit C S^2 und Kalihydrat hervorgebrachten Körper zu zeigen, ob das Peruvín eine organische Säure enthält, deren Formel nach den älteren übereinstimmenden Analysen vermuthlich $\text{C}^{32} \text{H}^{19} \text{O}^3$ seyn würde; das Peruvín selbst würde dann $= \text{C}^4 \text{H}^5 \text{O} + \text{C}^{32} \text{H}^{19} \text{O}^3$ oder $= 2 \text{C}^{16} \text{H}^{12} \text{O}^2$ seyn.

Wurde ein Theil peruvianischer Balsam und zwei Theile Kalilauge zusammengeschüttelt und dann stehen gelassen, so schied sich in 24 Stunden eine ölähnliche Flüssigkeit, das Cinnamein, ab, welches aber auf einer braunen kalihaltigen Lösung schwamm. Das auf diese Weise ausgeschiedene Cinnamein wurde mit C S^2 und pulverisirtem Kalihydrat vermischt und es bildete damit eine Salzmasse, welche xanthogensaures Kali enthielt.

Durch Destillation der von dem Cinnamein abgeschiedenen kalihaltigen Lösung wurde nur eine Spur von einer ölähnlichen Flüssigkeit erhalten, und das Uebrige, was abdestillirte, verhielt sich wie Wasser. Hieraus geht also hervor, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung der Kalilauge eine Abscheidung der Verbindung stattfindet, welche bei einer geeigneten Wärme in Aetherarten umgesetzt wird.

Wird der peruvianische Balsam mit Wasser einer Destillation unterworfen, so enthält das Destillat bekanntlich weder ein Oel, noch einen Aether. Da dieses vielleicht davon herrühren konnte, daß der Siedepunkt des Zimmtäthers zu hoch ist, so destillirte ich eine Portion von dem Balsam mit einer Lösung von Kochsalz und eine andere Portion mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink. Diese letzte Destillation wurde auf die Weise ausgeführt, daß ich den Balsam allmählig in die siedende Salzlösung tropfen liefs. Dabei destillirte aufser Wasser ein wenig Zimmetsäure und eine äußerst geringe Quantität von zwei flüssigen, braungefärbten, ölartigen Körpern über, wovon der eine specifisch schwerer und der andere specifisch leichter war als Wasser. Beide rochen brenzlich und gaben durch Kochen mit Wasser eine Lösung, woraus beim Erkalten viel Zimmetsäure anschofs. In den erhaltenen Destillaten konnte ich aber keinen Zimmtäther entdecken.

Durch trockne Destillation des peruvianischen Balsams wurden aufser Wasser verschiedene ölähnliche Flüssigkeiten

erhalten, worin eine große Menge Zimmetsäure enthalten war. Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Zimmetsäure wurde auf einem Filtrum gesammelt, und die davon abgelaufene Flüssigkeit nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren mit CS^2 und pulverisirtem Kalihydrat behandelt; in dem Gemisch fand ich aber keine Spur von Xanthogensäure. Darauf wurde eine Portion von dem peruvianischen Balsam mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, die zurückgebliebene Masse zur Trockne verdunstet, unter Zusatz von trockenem kohlensaurem Natron, und der Rückstand einer Destillation unterworfen. Die dabei erhaltenen Producte waren im Ansehen den Producten der trocknen Destillation des peruvianischen Balsams ähnlich, oder es fanden sich darin bei geeigneter Behandlung auch Spuren von Xanthogensäure.

Nach diesen Versuchen kann man nicht annehmen, *dafs der Balsam fertig gebildeten Zimmetäther enthält, dafs aber dieser durch Einwirkung von starker Kalilauge gebildet wird.*

Bekanntlich hat E. Simon bei seinen Untersuchungen des flüssigen Storax uns mit einem Körper bekannt gemacht, den er Styracon nannte. Ich fand nun, dafs, wenn man den flüssigen Storax auf dieselbe Weise behandelt, wie den peruvianischen Balsam, sogleich ein Destillat erhalten wird, woraus sich ein Körper abscheidet, der die von Simon für das Styracon angegebenen Eigenschaften besitzt. Er war ferner in Weingeist von 84° Tr. unauflöslich.

Bei der Behandlung des Styracons mit CS^2 und pulverisirtem Kali bildete sich unter anderen Körpern auch xanthogensaures Kali, und ich schliesse daraus, dafs das Styracon einen zusammengesetzten Aether enthält, mit dessen genauerer Untersuchung ich beschäftigt bin. Aus Mangel an Styrol prüfte ich das Verhalten des Benzols mit CS^2 und Kalihydrat, aber dabei bildete sich kein xanthogensaures Kali.

Darauf wurde Copaivabalsam mit kaustischem Kali behandelt und nachher der Destillation unterworfen. Hierbei wurde sogleich eine reichliche Menge von Oel erhalten, welches auf dem überdestillirten Wasser schwamm. Nachdem das Wasser zurückgegossen und wieder abdestillirt worden war, betrug die gewonnene Menge von Oel etwa 10 Loth, das überdestillirte Wasser aber ungefähr 4 Mal so viel. Dazu waren 1 Pfund Balsam und $1\frac{1}{2}$ Pfund Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht angewandt worden. Das Oel zeigte sich nicht verschieden von dem im Handel vorkommenden Copaivaöl, aber bei der Behandlung dieser Oele mit $C S^2$ bemerkte ich nicht die Bildung von xanthogensaurem Kali.

Da übrigens die Copaivasäure nicht flüchtig ist, so habe ich noch nicht die Hoffnung aufgegeben, daß auch aus diesem Balsam bei der Einwirkung von Kalilauge durch eine abgeänderte Behandlungsweise doch ein Aether darzustellen ist.

Venetianischer Terpentin gab, wenn er auf eine ähnliche Weise, wie die angeführten Balsame, behandelt wurde, eine ölartige Flüssigkeit, auf welche, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium oder Kalk, pulverisirtes Kalihydrat nicht einzuwirken schien. Die Farbe der Flüssigkeit war mehrere Stunden nach dem Zusatz von Kali noch unverändert, und in dem Gemisch zeigte sich keine Veränderung der Temperatur. Durch Vermischen mit $C S^2$ und Umschütteln bildete sich daraus nach einiger Zeit eine weiße Salzmasse, wodurch allmählig das ganze Gemisch zu einer Gelée erstarrte, welche nach 24 Stunden auf ein Filtrum gebracht wurde. Als dann der größte Theil der darin vorhandenen Flüssigkeit abgetropft war, wurde der Rest derselben sorgfältig zwischen Papier ausgepresst. Die so erhaltene Masse wurde getrocknet und ein Theil davon in Wasser aufgelöst. Ein anderer Theil wurde mit Aether geschüttelt, um dadurch alles anhängende Oel und Harz daraus zu entfernen. Nachdem der Aether wieder abfiltrirt und die Salzmasse

getrocknet worden war, wurde sie ebenfalls in Wasser aufgelöst.

Diese beiden Auflösungen brachten mit Kupferchlorid und Kupferoxydsalzen sogleich einen braunen Niederschlag hervor, der aber nach einiger Zeit gelb wurde.

Salpetersaures Bleioxyd gab einen weißgelben Niederschlag, so wie auch mit verschiedenen anderen Salzauflösungen ähnliche Reactionen, wie die, welche durch Xanthogensäure hervorgebracht werden, nur hatten alle diese Niederschläge in Ganzen eine etwas dunklere Farbe.

Dieses Verhalten liefs vermuthen, dafs durch die Einwirkung von Kali auf den venetianischen Terpentin ein Aether hervorgebracht worden sey. Der Siedepunkt des Destillats war ungefähr 153° und das spec. Gewicht = 0,87. Die Auflöslichkeit in Weingeist von 93° Tr. war der des gewöhnlichen Terpentins ähnlich.

Diese Verhältnisse stimmen mit den bekannten für Terpentinsöl so nahe überein, dafs die Vermuthung, die Flüssigkeit sey eine Aetherart, wegfällt. Dagegen tritt die Vermuthung auf, dafs, wenn man venetianischen Terpentin mit Wasser destillirt, das erhaltene Oel sich mit C S² und Kalihydrat auf dieselbe Weise verhalten würde, wie die oben erwähnte Flüssigkeit.

Der hiernach angestellte Versuch gab ein bestätigendes Resultat. Dann wurde gewöhnliches Terpentinsöl, welches frisch destillirt und wohl von Wasser befreit worden war, geprüft, und die Resultate waren im Ganzen dieselben.

Es ist also möglich, aus reinem Terpentinsöl mit C S² und pulverisirtem Kalihydrat eine Verbindung hervorzubringen, welche grofse Aehnlichkeit mit der Xanthogensäure hat.

Aber zur Bildung dieses Körpers ist es durchaus nothwendig, dafs das Kalihydrat gehörig geschmolzen worden ist. So wie dieses jetzt im Handel in stabförmigen Stücken vorkommt, ist es noch zu wasserhaltig. Die ganze Menge des

Terpentinöls kann nicht mit C S^2 und Kalihydrat in Verbindung gebracht werden. Mit der Hervorbringung dieser Verbindung scheint es sich zu verhalten, wie mit der Bildung von Terpin, indem nur ein Theil des Terpentinöls in diesen Körper verwandelt wird.

Im Uebrigen mache ich bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daß ungeachtet man gefunden haben will, daß jedes Terpentinöl nur aus $\text{C}^{10} \text{H}^8$ bestehe, und daß der Siedepunkt und das spec. Gewicht davon gleich sey, sich doch das Oel von venetianischem Terpentin in mehreren Beziehungen von dem Oel des gewöhnlichen Terpentins verschieden zeigt. Z. B. wird dieses zuletzt erwähnte Oel bei der Einwirkung von Kalihydrat rasch gefärbt, was nicht der Fall ist mit dem Oel des venetianischen Terpentins. Dieses letztere Oel polarisirt das Licht nach Links, aber um die violette Farbe hervorzubringen bedarf es nur einer Umdrehung von 25° .

Dasselbe war der Fall mit einer gesättigten Auflösung von salzsaurem Dadyl in Weingeist, wenn dieses aus dem Oel von venetianischem Terpentin bereitet worden war.

Gewöhnliches Terpentinöl polarisirt ebenfalls nach Links, aber zur Hervorbringung des violetten Lichts erfordert es eine Umdrehung von 67 bis 70° . Dasselbe ist der Fall, sowohl mit einer gesättigten Lösung von salzsaurem Dadyl in Alkohol, welches aus gewöhnlichem Terpentinöl bereitet worden war, als auch mit dem Rest des Terpentinöls, woraus C S^2 und Kalihydrat die der Xanthogensäure ähnliche Verbindung ausgeschieden hatte.

Je länger und schlechter das Terpentinöl aufbewahrt worden ist, desto stärker wirkt Kalihydrat darauf ein. Diese Einwirkung bringt zuweilen eine Temperaturerhöhung von mehr als 60° hervor. Dann bildet sich eine klare braune, geléeartige Masse, welche im hohen Grade der Bildung der, der Xanthogensäure ähnlichen, Verbindung widersteht. Selbst

wenn man frisch rectificirtes und durch Kalk ausgetrocknetes, gewöhnliches Terpentinöl zur Bereitung des angeführten Salzes anwendet, bekommt man in der Regel ein viel dunkler gefärbtes Präparat, als bei Anwendung des Oels aus venetianischem Terpentin.

Läfst man die hervorgebrachte Salzmasse, welche in der Regel freies Kali und Schwefelkalium enthält, an der Luft liegen, so wird sie heller, und die mit Kupferoxydsalzen hervorgebrachten Niederschläge werden rascher gelb.

Aus Terpin habe ich mit C S^2 und Kalihydrat nicht die der Xanthogensäure ähnliche Verbindung erhalten können, und in wie weit die Bildung derselben mit Terpinol glücken dürfte, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt, genügend zu prüfen.

Dasselbe gilt von verschiedenen anderen ätherischen Oelen, worüber ich mir in Zukunft genauere Aufklärungen vorbehalte.

Aus dem Angeführten geht inzwischen hervor, dafs mehrere von den Erfahrungen, welche früher von Chemikern über einige von diesen Gegenständen gemacht worden sind, und welche einzeln dastehen, nunmehr als allgemeinere auftreten, und dafs die vorzüglichen Arbeiten des verstorbenen Prof. Zeise über die weingeistige Xanthogensäure nun eine gröfsere Bedeutung erhalten, indem es sich zeigt, dafs die Wechselwirkung zwischen Kali, Schwefelkohlenstoff und einem kohlenwasserstoffhaltigen Körper nicht auf einige wenige Körper beschränkt ist, sondern sich auf ganze Klassen erstreckt.

Dafs die vorstehenden Untersuchungen zur Entwicklung umfassenderer Theorien über die Aetherbildung im Allgemeinen dienen werden, kann schwerlich bezweifelt werden.

Analyse des Misy vom Rammelsberge bei Goslar; von Dr. List.

Das unter dem Namen *Misy* bekannte, im alten Manne des Rammelsberges bei Goslar sich findende Mineral ist vor längerer Zeit von Dumenil analysirt worden, ohne daß dadurch über seine wahre Natur genügend Aufschluß gegeben wäre *). Da ich in den Besitz eines besonders reinen Materials gelangt war, fand ich mich veranlaßt, eine Analyse desselben zu unternehmen. Es bestand aus einem lockeren Aggregat von kleinen Krystallschuppen, die einen dem Perlmutterglanze sich nähernden Glasglanz und dunkelschwefelgelbe Farbe zeigten, und unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung als rhombische Tafeln erschienen, deren kleinere Seitenkante abgestumpft ist. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, daß die einzelnen Krystalle durch eine sauer reagirende, freie Schwefelsäure enthaltende Feuchtigkeit zusammen gehalten wurden, durch Auswaschen mit starkem Alkohol aber davon befreit werden konnten, so daß ein trockenes, lockeres Krystallpulver zurückblieb. In reinem kaltem Wasser ist dieses nicht löslich, wird aber nach einiger Zeit dadurch zersetzt, indem die Flüssigkeit braunrothe Farbe und saure Reaction annimmt, während die Krystalle allmählig verschwinden; beim Erhitzen fällt daraus ein rothgelbes Pulver (vielleicht Fe S) nieder. Durch Wasser, dem eine geringe Menge Schwefelsäure beigemischt ist, wird das reine Misy nicht zersetzt.

Das zur Analyse angewandte Material war mit starkem Alkohol vollkommen ausgewaschen und darauf über Schwefel-

*) Hausmann, Handb. d. Mineralogie, 2. Theil, S. 1204.

säure getrocknet. Es löste sich leicht und vollständig in Salzsäure; die einzelnen Bestandtheile wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

I. 0,8793 Grm. gaben 0,2644 Grm. $\text{Fe} = 30,066 \text{ pC.}$; 0,022 Grm. $\text{ZnO} = 2,491 \text{ pC.}$; 1,2435 Grm. gaben 0,0954 Grm. $2 \text{ Mg P} = 2,812 \text{ pC. Mg}$; 1,647 Grm. gaben 0,0083 Grm. $\text{K Cl} = 0,318 \text{ pC. K}$; 1,2435 Grm. gaben 1,5514 $\text{Ba S} = 42,922 \text{ S.}$

II. 1,295 Grm. gaben 0,3922 Grm. $\text{Fe} = 30,365 \text{ pC.}$ und 1,627 Grm. $\text{Ba S} = 43,208 \text{ pC.}$

Da die Bestimmung der beiden wesentlichsten Bestandtheile hinreichend übereinstimmte, so schien es mir nicht nothwendig den Wassergehalt durch directe Bestimmung zu ermitteln und ich glaubte ihn aus dem Verlust berechnen zu dürfen.

Die Zusammensetzung des Misy ist demnach :

| | I. | II. |
|-------------|----------------|--------|
| Fe | 30,066 | 30,365 |
| Zn | 2,491 | — |
| Mg | 2,812 | — |
| K | 0,318 | — |
| S | 42,922 | 43,208 |
| H | 21,391 | — |
| | <hr/> 100,000. | |

Der geringe Gehalt an Zn , Mg und K wird wohl am naturgemäßeften durch die Annahme einer Verunreinigung des Eisensulphates durch eine geringe Menge von Zinkvitriol, Bittersalz und schwefelsaurem Kali erklärt werden, die entweder aus der Mutterlauge in die Krystalle übergegangen ist, oder vielleicht auch in der sie zusammenhaltenden Feuchtigkeit enthalten war, und daraus durch das Auswaschen mit Alkohol ausgeschieden wurde. Berechnet man demnach die Mengen von Schwefelsäure und Wasser, welche einerseits 2,491 pC. Zn erfordern, um Zinkvitriol ($\text{Zn S} + 7 \text{ H}$), andererseits 2,812 pC. Mg

und 0,318 K, um Bittersalz ($\text{Mg } \ddot{\text{S}} + 7 \text{ H}$) und schwefelsaures Kali zu bilden und zieht diese Werthe von den gefundenen Mengen ab, so bleiben noch 34,855 $\ddot{\text{S}}$ und 9,117 H zurück, welche in 100 Theilen :

| | | | | |
|-------------------|--------|-----|--------|------------|
| Fe | 40,622 | mit | 12,17 | Sauerstoff |
| $\ddot{\text{S}}$ | 47,075 | „ | 28,203 | „ |
| H | 12,313 | „ | 10,947 | „ |

ausmachen. Die angegebenen Sauerstoffmengen stehen unter einander in dem Verhältniß von 1,111 : 2,576 : 1, wofür man 1 : 2,5 : 1 annehmen darf, und welches sich in der Formel :



wiederfindet. Dieselbe verlangt in 100 Theilen :

| | |
|-------------------|---------|
| Fe | 38,652 |
| $\ddot{\text{S}}$ | 48,336 |
| H | 13,012. |

Hiernach würde sich das Misy von dem von H. Rose *) untersuchten Copiapit ($2 \text{ Fe } 5 \ddot{\text{S}} + 18 \text{ H}$) nur dadurch unterscheiden, daß letzterer die dreifache Menge Wasseratome enthält.

Analyse des Picroliths von Reichelstein in Schlesien; von Dr. List.

Der Picrolith von diesem Fundorte scheint noch nicht früher analysirt zu seyn. Das von mir benutzte Material, das Hr. Dr. Sandberger durch Hr. Prof. v. Glocker erhalten, schien wegen seiner vollkommenen Gleichmäßigkeit besonders rein zu

*) Rammelsberg, Handwörterbuch 1. Abth., S. 202.

seyn. Es war schwach grünlich grau gefärbt, unvollkommen stänglich abgesondert und auf frischem Bruch von einem dem Fettglanze sich nähernden Wachsglanz. Beim Zerdrücken zerfiel es leicht in feine Fasern, die schwer zu Pulver zu zerreiben waren. Durch concentrirte Salzsäure wurde es leicht und ohne Gallertbildung zersetzt.

1,8091 Grm. gaben 0,807 Grm. $\text{Si} = 44,606 \text{ pC.}$; 0,0529 $\text{Fe} = 2,631 \text{ pC. Fe}$; 1,961 Grm. 2 $\text{Mg P} = 39,748 \text{ pC. Mg}$.

1,8185 Grm. wurden zur Bestimmung des H so lange bei Luftzutritt geglüht, bis das Gewicht constant blieb; sie hatten 0,2233 Grm. verloren. Weil indessen dabei alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt war, so kann der gefundene Glühverlust erst dann als Ausdruck des Wasserhaltes angesehen werden, wenn ihm 0,0053 hinzu addirt, d. h. die Menge Sauerstoff, welche das in 1,8185 Grm. enthaltene Oxydul zur Oxydation erfordert. Die so erhaltenen 0,2286 Grm. entsprechen 12,576 pC. H *).

Demnach hat der Picrolith von Reichenstein folgende Zusammensetzung :

| | |
|----|---------|
| Si | 44,606 |
| Mg | 39,748 |
| Fe | 2,631 |
| H | 12,576 |
| | <hr/> |
| | 99,561. |

Vergleicht man dieses Ergebniss der Analyse mit denen anderer Fundorte, so zeigt sich, dafs es, namentlich mit denen des Gr. Schaffgotsch vom Ural, hinreichend übereinstimmt und

*) Kohlensäure, die bei einigen früheren Analysen des Picroliths gefunden, war nicht vorhanden.

der von Mosander und Lychnell *) für die Varietäten des Serpentin aufgestellten Formel : $3 \text{ Mg H} + 2 \text{ Mg}^{\bullet} \text{ Si}^{\bullet}$ ziemlich nahe kommt, welche in Procenten :

Si 45,72

Mg 40,92

H 13,36

verlangt.

Notiz über den Ammoniakgehalt der Atmosphäre;

von Prof. *Horsford*.

Der Apparat, welcher zur Aufsammlung des in der Luft enthaltenen Ammoniaks diente, bestand aus 3 Röhren, von der Form der gewöhnlichen Chlorcalciumröhren, und zwei dazwischen angebrachten Flaschen, welche sämmtlich mit ausgewaschenem und geglühtem, hierauf mit concentrirter Salzsäure befeuchtetem, Asbest gefüllt waren. Dieser Apparat wurde mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt. Nachdem in verschiedenen Versuchen zwischen 36·000 und 360·000 CC. Luft durchgegangen waren, wurde der Apparat vollständig mit destillirtem Wasser ausgewaschen und in der filtrirten Lösung das Ammoniak auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Der Ammoniakgehalt der Reagentien wurde mit grosser Sorgfalt bestimmt und der Versuch überhaupt mit der Vorsicht ausgeführt, dass ich an der Genauigkeit der Resultate nicht zweifle.

*) Rammelsberg, Handwörterbuch Abth. 2, S. 139.

1-000-000 Theile Luft enthalten :

| Versuchsnummer | Datum | Ammoniak | CO ₂ , NH ₄ O Gewichtstheile |
|----------------|--------------------|----------|--|
| 1 | 3. Juli | 42,9995 | 121,4303 |
| 2 | 9. „ | 46,1246 | 130,2787 |
| 3 | 9. „ | 47,6308 | 134,7970 |
| 4 | 1—20. Sept. | 29,7457 | 84,1540 |
| 5 | 11. October | 28,2396 | 79,6356 |
| 6 | 14. „ | 25,7919 | 72,8581 |
| 7 | 30. „ | 13,9315 | 39,1589 |
| 8 | 6. Nov. | 8,0953 | 22,9682 |
| 9 | 10., 12., 13. Nov. | 8,0953 | 22,9682 |
| 10 | 14., 15., 16. „ | 4,7066 | 13,2726 |
| 11 | 17. Nov.—5. Dec. | 6,1328 | 17,2946 |
| 12 | 20—21. Dec. | 6,9885 | 19,7077 |
| 13 | 29. December | 1,2171 | 4,2354. |

Fresenius*) fand in einer gleichen Luftmenge im August und September :

| | | | | | |
|-----------|-------|----------|-------|----------|----------|
| bei Tage | 0,098 | Ammoniak | 0,283 | kohlens. | Ammoniak |
| bei Nacht | 0,169 | „ | 0,474 | „ | „ |
| im Mittel | 0,133 | „ | 0,379 | „ | „ |

*) Diese Ann. Bd. LXXII, S. 218.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger natürlichen organischen Salzbasen; von Dr. A. v. Planta.

Durch die eifrigen Bemühungen einer grossen Anzahl von Chemikern sind, namentlich in den letzten Jahren, unsere Kenntnisse über Zusammensetzung der organischen Salzbasen so wesentlich gefördert und erweitert worden, daß die Zahl derjenigen Glieder dieser merkwürdigen Klasse von organischen Verbindungen, in welchen das Gewichtsverhältniß ihrer Elemente noch nicht zu bestimmen versucht worden ist, im Vergleich zu denen, von welchen elementaranalytische Untersuchungen vorliegen, nur noch eine kleine zu nennen ist. Der Grund, warum auch diese wenigen nicht schon längst der analytischen Thätigkeit als Opfer verfallen sind, ist derselbe, der schon so mancher wissenschaftlichen Forschung eine unwillkommene Grenze gezogen hat und mehr und mehr ziehen wird. Es ist dieß die Unzugänglichkeit des Materials, sey es durch seine Seltenheit, oder, was in vielen Fällen dasselbe ist, durch seinen hohen Preis.

Ich habe in der nachstehenden Untersuchung versucht, einige Lücken auszufüllen, die in unserer Kenntniss über die Zusammensetzung einiger selteneren natürlichen organischen Salzbasen vorhanden waren; diese Untersuchungen erstrecken sich vorläufig auf das Atropin, das Daturin und das Aconitin; das

Material hierzu bezog ich aus dem rühmlichst bekannten chemischen Laboratorium des Herrn Medicinalraths Merck in Darmstadt, dessen Name hinreichende Bürgschaft für die Aechtheit der untersuchten Basen leistet. Die Untersuchung selbst habe ich unter der Leitung und unter den Augen des Herrn Professor Will ausgeführt.

I. *Atropin.*

Das Atropin wurde 1833 zuerst in vollkommener Reinheit von Geiger und Hesse, sowie gleichzeitig von Mein, dargestellt *). Diese Chemiker unterwarfen es einer sorgfältigen Prüfung, sowohl seinen chemischen und physikalischen als auch physiologischen Eigenschaften nach, sie reihten es unter die Klasse der organischen Basen ein.

Die erste Analyse des Atropins wurde durch Herrn Professor Liebig **) vorgenommen. Wenn schon über die Genauigkeit dieser Resultate kein Zweifel herrschen konnte, so unternahm ich es dennoch, diesen Körper einer nochmaligen Analyse zu unterwerfen.

Das von Herrn Merck erhaltene Atropin bildete sehr zarte, locker zusammengehäufte luftbeständige Nadeln, die im Wasser untersanken.

Ueber seine Löslichkeit im Wasser geben Geiger und Hesse an, daßs reines, durch Präcipitation mit Aetznatron erhaltenes Atropin, welches ein weißes, trockenes, mit glänzenden Krystalltheilchen untermengtes Pulver darstellte, 500 Thle. Wasser von gew. Temperatur und krystallisirtes Atropin über 200 Theile desselben zur Lösung bedurfte.

*) Annalen der Pharmacie V, 43; VI, 44; VII, 269.

**) Ebendaselbst Bd. VI, 66; Geiger's Pharmacie Bd. I, S. 1163 und 1208.

Ich stellte meinen Versuch folgendermaßen an :

0,6160 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Atropin wurden in 47,812 Grm. destill. Wasser von gew. T. gebracht und in demselben etwa 36 Stunden gelassen; der ungelöste Theil wurde auf einem ebenfalls über Schwefelsäure getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ebenso getrocknet und gewogen, er betrug 0,4560 Grm., folglich hatten sich 0,1600 Grm. gelöst, welches auf einen Theil Atropin 299 Theile Wasser von gew. Temp. macht. In Weingeist ist das Atropin fast in jedem Verhältniß löslich, in Aether weniger leicht, in beiden Flüssigkeiten, sowie in Wasser, steigert sich die Löslichkeit durch Erwärmen.

Das Atropin schmilzt bei 90° C. zu einer klaren, durchsichtigen, beim Erkalten brüchigen Masse, welche beim weiteren Erhitzen und dann Erkaltenlassen sich öfters in sternförmige Gruppen feiner Krystallnadelchen verwandelt. Bei 140° C. wird ein Theil unzersetzt verflüchtigt, das Meiste jedoch wird zerstört. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich auf unter Ausstoßen weißer Nebel, entzündet sich dann und brennt mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, schwarzen Kohle, die alsbald vollständig verschwindet.

Das Atropin reagirt in seiner wässerigen Lösung stark alkalisch und verbindet sich mit den Säuren zu neutralen Salzen, die man durch unmittelbares Sättigen desselben mit verdünnten Säuren, in welchen es sich äußerst leicht löst, erhält.

Trotz der mehrfachen Angaben, daß die Atropinsalze leicht krystallisiren, wollte es mir bei wiederholten Versuchen nicht gelingen, solche zu erhalten. Ich machte meine Versuche sowohl mit dem neutralen, wie mit dem sauren schwefelsauren und salzsauren Atropin, wobei die Salze sowohl aus der wässerigen wie der weingeistigen Lösung unter der Luftpumpe zu einem klaren Syrup eintrockneten, der im Wasser sehr leicht löslich war; indessen zeigte das schwefelsaure Salz immer mehr Neigung zum Krystallisiren, als das salzsaure. Die ganz gleichen

Beobachtungen hat auch Herr Medicinalrath Merck bei Anwendung gröfserer Quantitäten gemacht. Wurde eine concentrirte weingeistige Lösung dieser Salze in Aether gegossen, so schied sich alsbald das Salz in syrupartiger Form ab und war bei längerem Stehenlassen in Eis nicht krystallinisch zu erhalten. Ebenso wenig gelang es mir, das neutrale salzsaure Atropin nach Geiger und Hesse dadurch krystallisirt zu erhalten, dafs ich es mehrere Tage einer Temperatur von 30 bis 40° C. aussetzte und alsdann an der Luft stehen liefs. Die Atropinsalze sind in Wasser und Weingeist äufserst leicht, in Aether schwer löslich. Das Verhalten des salzsauren Atropins gegen Reagentien ist folgendes *):

Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali erzeugen nur bei grofser Concentration pulverige Niederschläge, die sich im Ueberschufs des Reagens leicht lösen. Kohlensaures Ammoniak, sowie ferner doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen keine Niederschläge, dagegen Goldchlorid einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid einen pulverigen, sich harzig zusammenballenden und in Salzsäure sehr leicht löslichen Niederschlag. Ferner erzeugt:

Natrium-Iridiumchlorid keine, und Quecksilberchlorid nur in ganz concentrirten Lösungen eine Fällung.

Kalium-Quecksilberjodid einen sehr dichten, weifslichen, käsigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure besonders stark zusammenballt.

Jodkalium und Schwefelcyankalium keinen Niederschlag, Jodtinctur einen kermesbraunen, Jodsäure in der Kälte keine Färbung. Gallustinctur und Galläpfelaufgufs erst auf Zusatz von

*) Dr. A. von Planta-Reichenau, das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien. Heidelberg 1846.

Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschuß der Salzsäure wenig löst.

Pikrinsalpetersäure einen schwefelgelben pulverigen Niederschlag, und Salpetersäure weder für sich, noch auf Zusatz von Zinnchlorür eine Veränderung.

Das Atropin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter die Luftpumpe gesetzt, wobei es an Gewicht Nichts verlor.

- I. 0,2495 Grm. Atropin gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,6425 Kohlensäure und 0,1885 Wasser.
- II. 0,4810 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 1,2300 Kohlensäure und 0,3465 Wasser.
- III. 0,5555 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff nach dem von Laurent *) beschriebenen Verfahren 1,4410 Kohlensäure und 0,4162 Wasser.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Dumas'schen Methode ausgeführt.

- I. 0,1810 Grm. Atropin gaben bei 27" 4''' B. und 13° C. dem Volum nach 8,5 CC. Stickgas, welches entspricht 5,52 pC. Stickgas.
- II. 0,5815 Grm. Substanz gaben bei 27" 3,5''' B. und 17° C. dem Volum nach 26,5 CC. Stickgas, welches entspricht 5,26 pC. Stickgas.

Dies entspricht in Procenten :

| | I. | II. | III. |
|-------------|--------|--------|---------|
| Kohlenstoff | 70,22 | 69,72 | 70,74 |
| Wasserstoff | 8,37 | 8,00 | 8,31 |
| Stickstoff | 5,26 | 5,26 | 5,26 |
| Sauerstoff | 16,15 | 17,02 | 15,69 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

*) Annales de Chimie et Physique (3) XIX, 360.

Herr Professor Liebig *) erhielt, wenn man seine Analyse auf $C = 6$ umrechnet, in 100 Theilen :

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 70,03 |
| Wasserstoff | 7,83 |
| Stickstoff | 4,83 |
| Sauerstoff | 17,31 |
| | <hr/> 100,00. |

Mit Zugrundlegung der nachfolgend erwähnten Atomgewichtsbestimmung des Atropins aus der Goldchloriddoppelverbindung und dem schwefelsauren Salze berechnet sich hieraus für das Atropin die Formel : $C_{34} H_{23} N O_6$.

| | | |
|---------------------|-----------|---------|
| 34 Aeq. Kohlenstoff | 204 | 70,58 |
| 23 „ Wasserstoff | 23 | 7,95 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | 4,84 |
| 6 „ Sauerstoff | 48 | 16,60 |
| | <hr/> 289 | 100,00. |

Meine Analysen bestätigen demnach ganz die von Herrn Professor Liebig für das Atropin aufgestellte Formel.

Unter den Doppelverbindungen des Atropins mit den löslichen Chloriden edler Metalle, fand ich nur diejenige mit Goldchlorid zur Analyse geeignet, indem der pulverige Niederschlag den Platinchlorid erzeugt, sich sogleich harzig zusammenballt und ein vollständiges Auswaschen nicht wohl gestattet.

Das Atropingoldchlorid wird am besten folgendermaßen dargestellt: Eine concentrirte Lösung von Atropin in Salzsäure wird tropfenweise und unter fortwährendem Umschwenken des Becherglases in eine verdünnte Lösung von Goldchlorid gebracht. Bei diesem Verfahren verwandelt sich sehr bald der pulverige Niederschlag in einen dichten Krystallbrei von der schönsten gelben Farbe. Beim Verabsäumen dieser Vorsicht erhält man auch hier ein zusammengeballtes Doppelsalz.

*) Geiger's Pharmacie S. 1163.

Das Atropingoldchlorid ist wenig in Wasser löslich und läßt sich daher leicht auswaschen.

Unter der Luftpumpe getrocknet verlor es weder bei 100° C., noch bei 120° an Gewicht, bei 135° fängt es an zu schmelzen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

- I. 0,6300 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Atropingoldchlorid 0,7280 Kohlensäure und 0,2195 Wasser.
- II. 0,5385 Grm. Goldsalz, 0,6333 Kohlensäure und 0,2000 Wasser.

Ferner gaben :

- I. 0,3600 Grm. Atropingoldchlorid, welches aus einer wässrigen Lösung des Atropins dargestellt war, 0,1130 Gold.
- II. 0,6005 Grm. Goldsalz, aus einer weingeistigen Lösung des Atropins dargestellt, 0,1885 Gold.

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

| | | | | gefunden | |
|---------|-------------|--------|-----------------|----------|--------|
| | | | | I. | II. |
| 34 Aeq. | Kohlenstoff | 204 | berechnet 32,45 | 31,50 | 32,07 |
| 24 " | Wasserstoff | 24 | 3,81 | 3,85 | 4,12 |
| 1 " | Stickstoff | 14 | 2,22 | " | " |
| 6 " | Sauerstoff | 48 | 7,63 | " | " |
| 4 " | Chlor | 141,84 | 22,56 | " | " |
| 1 " | Gold | 196,66 | 31,29 | 31,39 | 31,39. |

Die Formel der Goldverbindung ist demnach :



Wird trockenes salzsaures Gas über Atropin geleitet, so schmilzt es unter Erwärmung zu einer durchsichtigen, gelblichen Masse zusammen, die sich in Wasser vollständig und leicht löst *)

| | | In 100 Thln. der Verb. | |
|--|-------|------------------------|--|
| | | gefunden | berechnet aus $C_{34} H_{23} N O_6 + H Cl$ |
| 100 Theile Atropin nehmen auf | | | |
| 13,85 salzsaures Gas, oder . . | 12,16 | | 11,20 |
| Hieraus ergibt sich für das Atomgewicht des Atropins | 263,3 | | 289. |

*) Herr Prof. Liebig fand, daß 100 Thle. Atropin 18,91 trocknes salzsaures Gas aufnehmen.

Man erhält ferner bei genauer Sättigung einer geistigen Lösung von Atropin mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus *):

| in 100 Thln. der Verb. | | |
|--|----------|--|
| | gefunden | berechnet aus $C_{14}H_{23}NO_4 + SO_3$ |
| 0,7640 Atropin, 0,3095 schwefelsauren Baryt, welches 0,1061 Schwefelsäure entspricht, oder . | 12,19 | 12,15 |
| Das Atomgewicht danach ist . . | 288,13 | 289. |

Wird Atropin mit sehr verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, so liefern :

| in 100 Thln. der Verb. | | |
|--|----------|---|
| | gefunden | berechnet aus $C_{14}H_{23}NO_4 + HCl$ |
| 0,4180 Atropin, 0,1990 Chlorsilber, entspr. 0,0504 Salzsäure, oder | 10,76 | 11,20 |
| Das Atomgewicht hieraus ist . . | 302 | 289. |

Die Goldbestimmung endlich ergiebt beide Male 287 für das Atomgewicht des Atropins.

II. *Daturin*.

Das Daturin wurde, gleich dem oben abgehandelten Alkalöide, von Geiger und Hesse **) 1833 rein dargestellt. Durch die Untersuchung seiner chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften wurde ihm der Platz unter den organischen Basen angewiesen. Eine Elementaranalyse, durch welche seine Eigenthümlichkeit zu erweisen gewesen wäre, war bis jetzt nicht angestellt. Diese Analyse bot um so größeres Interesse dar, als zu erwarten stand, daß diese aus dem Stechapfel (*Datura Stramonium*) abstammende Base durch ihre Zusammensetzung in einer einfachen Beziehung stehen würde zu

*) Geiger und Hesse bestimmten durch den gleichen Versuch das Atomgewicht zu 290.

**) Annalen der Pharmacie VI, 272.

einer anderen organischen Salzbase, aus der Familie der Solaneen, namentlich zu dem Atropin. Diese Erwartung wurde nicht getäuscht; das Daturin ist nach meiner Analyse identisch mit dem Atropin, die Tollkirsche verdankt ihre giftigen Eigenschaften derselben Verbindung wie der Stechapfel.

Das von mir untersuchte Daturin bestand aus farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinten Nadeln. Es ist schwerer als Wasser, luftbeständig und ganz geruchlos. Im Wasser ist es schwer löslich und bedarf nach Geiger 280 Theile kaltes und 72 Theile kochendes Wasser zu seiner Lösung. In Weingeist löst es sich leichter als in Aether; in beiden Flüssigkeiten nimmt seine Löslichkeit durch Erwärmen zu.

Im Luftbade bis zu seinem Schmelzpunkt, bei 88° C. erhitzt und im geschmolzenen Zustande, nimmt es an Gewicht nicht ab. Es stellt nach dem Erkalten ganz so wie das Atropin eine brüchige, farblose, durchsichtige Masse dar, die bei höherer Temperatur sich zum Theil unverändert verflüchtigt. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich auf unter Ausstoßen weißer Nebel, entzündet sich dann und brennt mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, schwarzen Kohle, die alsbald vollkommen verschwindet.

Das Daturin reagirt in seiner wässerigen Lösung stark alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit Salze, die durch unmittelbares Auflösen der Base in verdünnten Säuren erhalten werden können. Meine Versuche, das schwefelsaure und salzsaure Salz krystallisirt zu erhalten, gelangen eben so wenig wie beim Atropin. In Wasser und Weingeist sind diese syrupartigen Salze leicht löslich. Gegen Reagentien verhält sich das Daturin folgendermaßen: Im salzsauren Daturin erzeugt: Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali nur bei großer Concentration einen pulverigen Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Reagens leicht löst. Kohlensaures Ammoniak, sowie doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron keinen

Niederschlag, dagegen Goldchlorid einen schwefelgelben, kristallinen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid nur bei grosser Concentration einen Anfangs pulverigen, sich alsbald harzig zusammenballenden und dann in Salzsäure nicht leicht löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid nur in ganz concentrirten Lösungen einen weissen, pulverigen, in Salzsäure wie Salmiak leicht löslichen Niederschlag.

Schwefelcyankalium keinen, Jodtinctur einen kermesfarbenen, sich schwarzblau färbenden, flockigen Niederschlag.

Gallustinctur und Gerbsäure erst auf Zusatz von Salzsäure eine dichte Fällung, die bei Anwendung des ersten Reagens sich im Ueberschuss von Salzsäure schwerer, bei Anwendung des zweiten leicht löst.

Pikrinsalpetersäure endlich einen schwefelgelben, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Das Daturin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter die Luftpumpe gebracht, wobei es an Gewicht Nichts verlor.

- I. 0,3505 Grm. Daturin gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,8885 Kohlensäure und 0,2545 Wasser.
- II. 0,2548 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6475 Kohlensäure und 0,1870 Wasser.
- III. 0,2187 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben 0,5578 Kohlensäure und 0,1548 Wasser.

Es lieferten ferner :

- I. 0,4935 Grm. Daturin bei 27" 8'" und 9° C. 20 CC. Stickgas, entsprechend 4,94 pC. Stickgas.
- II. 0,1312 Grm. gaben 0,1193 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 5,73 pC. und aus dem Platin berechnet 5,65 pC. Stickgas *).

*) Von diesen beiden Bestimmungen verdient die erstere, als mit mehr Substanz ausgeführt, grössere Glaubwürdigkeit.

Diese Zahlen geben in Procenten :

| | | | | gefunden | | |
|----|------------------|-----|-----------------|----------|-------|-------|
| | | | | I. | II. | III. |
| 34 | Aeq. Kohlenstoff | 204 | berechnet 70,58 | 69,04 | 69,30 | 69,55 |
| 23 | „ Wasserstoff | 23 | 7,95 | 8,04 | 8,12 | 7,86 |
| 1 | „ Stickstoff | 14 | 4,84 | 4,94 | 4,94 | 4,94 |
| 6 | „ Sauerstoff | 48 | 16,60 | 17,98 | 17,64 | 17,65 |
| | | | | 289. | | |

Wenn schon die gefundenen Resultate, mit den berechneten verglichen, nicht jene Uebereinstimmung bieten, wie man sie bei guten Analysen zu verlangen gewohnt ist, so wird dennoch der Verlauf der Untersuchung zeigen, daß dem Daturin obige Formel zukömmt und die Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen von einer geringen Verunreinigung herrühren, welche bei dem krystallisirten salzsauren Daturinggoldchlorid nicht in die Verbindung mit eingeht.

Das salzsaure Daturinggoldchlorid ist von sehr schöner goldgelber Farbe und wird wie das Atropingoldchlorid am besten erhalten, wenn man in eine verdünnte Lösung von Goldchlorid tropfenweise eine concentrirte Lösung von Daturin in Salzsäure einführt und erstere lebhaft umrührt. Bei Beobachtung dieser Vorsicht ballt sich der Niederschlag nicht zusammen und verwandelt sich sehr bald in eine krystallinische Masse.

Das Daturinggoldchlorid (das Platindoppelsalz konnte nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten werden) ist wenig in Wasser löslich und läßt sich daher leicht auswaschen. Unter der Luftpumpe getrocknet, verlor es bei 65° C. nicht an Gewicht, zwischen 90 und 100° C. schmilzt es und bräunt sich, bei 160° C. zersetzt es sich noch nicht.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

I. 0,2800 Grm. Goldsalz 0,3362 Kohlens. und 0,1115 Wasser.

Ferner lieferten :

I. 0,6455 Grm. Goldsalz 0,2025 Gold = 31,37 pC.

II. 0,1355 „ „ 0,0425 „ = 31,36 „

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

| | | berechnet | gefunden |
|---------------------|----------------|-----------|----------|
| 34 Aeq. Kohlenstoff | 204 | 32,45 | 32,75 |
| 24 „ Wasserstoff | 24 | 3,81 | 4,43 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | 2,22 | „ |
| 6 „ Sauerstoff | 48 | 7,63 | „ |
| 4 „ Chlor | 141,84 | 22,56 | „ |
| 1 „ Gold | 196,66 | 31,29 | 31,36 |
| | <u>628,50.</u> | | |

Die Formel der Goldverbindung ist demnach :



Das Atom des Goldsalzes berechnet sich aus den obigen zwei Bestimmungen, im ersten Falle zu 626,88 und dasjenige des Daturins zu 287,83, im zweiten Falle zu 626,99 und 287,49.

Man erhält ferner, nach genauer Sättigung einer wässerigen Lösung von Daturin, mit äußerst verdünnter Schwefelsäure, aus:

| | in 100 Thln. der Verb. | |
|--|------------------------|---|
| | gefunden | berechnet aus $C_{34} H_{24} N O_6 + SO_3$ |
| 0,2090 Daturin, 0,0855 schwefelsaurer Baryt = 0,0293 Schwefelsäure, oder | 12,29 | 12,15 |
| Das Atomgewicht ist danach | 285,4 | 289. |

Wird endlich Daturin mit sehr verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, so liefern :

| | in 100 Thln. der Verb. | |
|---|------------------------|---|
| | gefunden | berechnet aus $C_{34} H_{24} N O_6 + H Cl$ |
| 0,3193 Daturin, 0,1419 Chlorsilber = 0,0359 Salzsäure, oder | 10,17 | 11,20 |
| Für das Atomgewicht | 322 | 289. |

Schließlich will ich die Resultate der Verbrennung beider Goldsalze, sowohl des Atropin- wie Daturingoldchlorids mit chromsaurem Bleioxyd und Sauerstoff zusammenstellen, welche mir besonders maßgebend für die Zusammensetzung dieser zwei Körper scheinen.

| | | | | .gefunden für | |
|---------|-------------|----------------|-----------|---------------|---------|
| | | | berechnet | Atropin | Daturin |
| 34 Aeq. | Kohlenstoff | 204 | 32,45 | 32,75 | 32,75 |
| 24 " | Wasserstoff | 24 | 3,81 | 4,12 | 4,43 |
| 1 " | Stickstoff | 14 | 2,22 | " | " |
| 6 " | Sauerstoff | 48 | 7,63 | " | " |
| 4 " | Chlor | 141,84 | 22,56 | " | " |
| 1 " | Gold | 196,66 | 31,29 | 31,3 | 31,3 |
| | | <u>628,50.</u> | | | |

Die weiter oben angeführten Analysen des Atropins und Daturins, sowie besonders die, durch Analyse der Goldchlorid-doppelverbindungen erhaltenen Zahlen lassen kaum einen Zweifel mehr über die gleiche Zusammensetzung und über die Identität beider Basen.

In der That deuten alle Verhältnisse darauf hin, sowohl die Gleichheit beider in ihren physiologischen Wirkungen, das ganz gleiche Verhalten gegen Wasser, Weingeist und Aether, die Löslichkeit und schwierige Krystallisirbarkeit ihrer Salze und die Schmelzpunkte, die beinahe auf den Grad zusammentreffen.

III. Aconitin.

Die Entdeckung auch dieser organischen Base verdanken wir den Herren Geiger und Hesse *), den unermüdlichen Arbeitern in diesem Theile der organischen Chemie, die 1833 deren Reindarstellung beschrieben haben. Nichtsdestoweniger blieben noch verschiedene Lücken auszufüllen, die in der Kenntniss dieses Alkaloids vorhanden waren, namentlich war seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

*) Annalen der Pharmacie Bd. VII, S. 276. Geiger's Pharmacie I, S. 1219.

Das von Herrn Merck bezogene Aconitin war ein weisses, kaum gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, dessen vorläufige Prüfung durch Erhitzung auf dem Platinmesser ergab, dafs es eine nicht unbeträchtliche Menge unorganischer Stoffe enthielt. Es mufste deshalb einer Reinigung unterworfen werden *). Nach verschiedenen Versuchen solche zu bewerkstelligen, stellte sich folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste heraus, um sowohl einen beigemengten harzartigen Körper, als sämtliche anorganische Bestandtheile zu entfernen :

Das Aconitin wurde in einem Kolben mit Aether behandelt, in welchem es sich, bis auf den harzigen braun gefärbten Körper, leicht löste. Von dem Filtrat wurde der Aether abdestillirt und die syrupartige Masse unter die Glocke der Luftpumpe gesetzt. Das Trocknen auf diesem Wege war indessen dadurch unmöglich gemacht oder sehr verzögert, dafs sich fortwährend, auch bei häufigem Zerreißen, eine feine Haut auf der Oberfläche der Masse bildete, welche das Verdunsten des Aethers und wässeriger Theile kaum gestattete. Ein besseres Mittel, diesen Zweck zu erreichen, gab sein Verhalten gegen absoluten Alkohol, in welchem es äufserst leicht löslich ist und dasjenige gegen ganz kaltes Wasser, in dem es sich kaum löst. Eine sehr concentrirte Lösung des obigen Syrups in absolutem Alkohol wurde in einem dünnen Strahl in ein angemessenes Volum kalten Wassers gegossen, welches letztere durch einen Glasstab in Bewegung erhalten wurde, um dadurch das Zusammenballen des Aconitins zu verhindern. Auf diese Weise bildete sich ein dichter, flockig-pulveriger Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen, alsdann zwischen Fließpapier geprefst und unter der Luftpumpe getrocknet, nach dem Pulvern

*) Ich darf nicht unerwähnt lassen, dafs Hr. Merck es nicht selbst dargestellt hatte.

ein rein weißes Präparat darstellte. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt und hatte einen süßlichen Geruch. Wenn man das Wasser zur alkoholischen Lösung gießt, statt umgekehrt zu verfahren, ist das Zusammenballen nicht zu vermeiden, und somit auch das Auswaschen nicht zu bewerkstelligen.

Bei einer zweiten Vornahme dieser Reinigung stellte das Aconitin ein vollkommen farb- und geruchloses, luftbeständiges Pulver dar, welches, auf dem Platinmesser erhitzt, äußerst leicht schmolz, sich entflammte und dessen glänzend schwarze Kohle alsbald vollständig verschwand, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen; indessen läßt es sich nicht verflüchtigen, wie das Daturin und Atropin. Das Aconitin ist schwerer als Wasser und wie schon erwähnt, in demselben kaum löslich. In Weingeist löst es sich sehr leicht, weniger leicht in Aether.

Im Luftbad erhitzt schmilzt es bei 80° C. zu einer durchsichtigen, glasigen Masse, ohne dabei an Gewicht zu verlieren, über 120° C. erhitzt fängt es an sich zu bräunen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das Aconitin reagirt stark alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit die Aconitinsalze, die man durch unmittelbares Auflösen in denselben erhält. Sie krystallisiren ebensowenig als das reine Aconitin für sich.

Gegen Reagentien verhält sich das salzsaure Aconitin wie folgt :

Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali scheiden das Aconitin in weißer, flockiger Form aus, der Niederschlag ist im Ueberschuß des Reagens wenig löslich. Kohlensaures Ammoniak, doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen keine Fällung. Goldchlorid erzeugt einen dichten, gelblichweißen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, dagegen Platinchlorid bei gleicher Concentration des Alkaloïdsalzes keinen Niederschlag. Quecksilberchlorid, sowie Schwefelcyankalium, geben weißse, käsige Fällungen, welche sich, bei Anwendung des ersteren Reagens in Salzsäure und Salmiak, nicht schwer lösen. Ferner

gibt : Jodtinctur einen kermesbraunen, Gallustinctur und Gerbsäure, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag, der zu seiner Lösung viel Salzsäure braucht. Der dichte, schwefelgelbe Niederschlag endlich, den Pikrinsalpetersäure erzeugt, ist in Ammoniak unlöslich.

Das Aconitin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter der Luftpumpe getrocknet. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

- I. 0,2507 Aconitin 0,6235 Kohlensäure und 0,1992 Wasser.
 II. 0,3133 Substanz 0,7850 " " 0,2512 "
 III. 0,3365 " 0,8360 " " 0,2620 "

Die Stickstoffbestimmung wurde sowohl nach der Varrentrapp- und Will'schen, als auch nach der Dumas'schen Methode ausgeführt. Zur ersten diene das Aconitingoldchlorid, zur letzteren wurde reines Aconitin verwendet.

- I. 0,4320 Goldsalz gaben 0,1406 Platinsalmiak, entsprechend 2,05 pC. Stickstoff. (Die Bestimmung aus dem Platin gab 2,14 pC.) Wird die zuerst angeführte Menge Stickstoff in Goldsalz auf reines Aconitin berechnet, so ist sie gleich 3,31 pC.
 II. 0,2975 Aconitin gaben bei 27'' 8''' und 9° C. 9 CC. Stickgas, entsprechend 3,59 pC. Stickstoff. Diese Zahlen geben in Procenten *) :

| | | | | | gefunden | | |
|----|------|-------------|-----|-----------------|----------|-------|-------|
| | | | | | I. | II. | III. |
| 60 | Aeq. | Kohlenstoff | 360 | berechnet 67,54 | 67,81 | 68,34 | 67,75 |
| 47 | " | Wasserstoff | 47 | 8,81 | 8,82 | 8,90 | 8,64 |
| 1 | " | Stickstoff | 14 | 2,62 | 3,42 | 3,42 | 3,42 |
| 14 | " | Sauerstoff | 112 | 21,01 | " | " | " |
| | | | | 533. | | | |

*) Aufser obigen 3 Analysen machte ich noch zwei andere mit Aconitin aus der ersten Reinigung, während zu obigen ganz reines Aconitin diene. Jene zwei lieferten :

| | I. | II. |
|---|-------|-------|
| C | 64,83 | 66,95 |
| H | 8,14 | 8,59. |

Von den Doppelverbindungen, die das Aconitin mit den löslichen Chlorverbindungen der schweren Metalle bildet, fand ich auch hier nur diejenige mit Goldchlorid zur Analyse geeignet, indem das Platinchlorid sich nicht in bestimmten Verhältnissen mit dem salzsauren Aconitin zu verbinden scheint.

Die Darstellung des Aconitingoldchlorids wurde in der Weise am besten gefunden, wie solche beim Atropin und Daturin angegeben ist, indessen kann dieses Doppelsalz nicht krystallinisch erhalten werden. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,3842 Aconitingoldchlorid 0,5668 Kohlensäure und 0,1954 Wasser.

II. 0,2751 gaben 0,4080 Kohlensäure und 0,1373 Wasser.

Ferner liefern:

0,2660 Aconitingoldchlorid 0,0587 Gold.

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse:

| | | | | gefunden | |
|---------------------|-------|--------|-----------|----------|-------|
| | | | berechnet | I. | II. |
| 60 Aeq. Kohlenstoff | 360 | | 40,44 | 40,23 | 40,42 |
| 50 „ Wasserstoff | 50 | | 5,61 | 5,64 | 5,54 |
| 1 „ Stickstoff | 14 | | 1,57 | „ | „ |
| 16 „ Sauerstoff | 128 | | 14,38 | „ | „ |
| 4 „ Chlor | 141,8 | | 15,93 | „ | „ |
| 1 „ Gold | 196,6 | | 22,08 | 22,06 | 22,06 |
| | | 890,4. | | | |

Demnach nimmt das Aconitingoldchlorid bei seiner Bildung 2 Atome Wasser auf und seine Formel ist:



Das Atom des Goldsalzes berechnet sich aus obiger Bestimmung zu 891,16 und dasjenige des Aconitins zu 533,66. Um die Menge von Salzsäure zu bestimmen, die sich mit Aconitin zu salzsaurem Aconitin verbindet, wurde während einiger Zeit, zuerst ein Strom trocknen salzsauren Gases bei 100° C. und alsdann getrocknete Luft über Aconitin geleitet. Es nahmen

hierbei 0,2970 des Alkaloids bei 100° C. 0,0460 salzsaures Gas auf, welches einer procentischen Menge von 13,41 Salzsäure entspricht. Nimmt man hierbei an, daß ein Aequivalent Aconitin zwei Aequivalente Salzsäure aufnimmt, so stimmen die gefundenen und berechneten Resultate ziemlich nahe überein, nämlich:

| | | 100 Thle. | |
|----------------------------|--------|-----------|---|
| | | gefunden | berechnet aus $C_{60}H_{47}NO_{14} + 2HCl$ |
| 1 Aeq. Aconitin | 533 | 86,59 | 87,16 |
| 2 „ Salzsäure | 72,92 | 13,41 | 12,84 |
| 1 „ saures salzs. Aconitin | 605,92 | 100,00 | 100,00. |

Ueber das Apiin;

von Dr. von *Planta* und *W. Wallace*.

Die ersten Notizen über das Apiin wurden von Braconnot *) gegeben. Zu seiner Entdeckung wurde er bei dem Versuche geführt, ein flüchtiges Oel oder das Destillat der Petersilie zu erhalten, um solches für den Küchengebrauch dem frischen Kraute in einer Jahreszeit zu substituiren, wo jenes weniger leicht zu bekommen ist. Aufser dem Entdecker dieses, dem Pectin verwandten Pflanzenstoffs hat sich kein anderer Chemiker damit beschäftigt, so sehr auch seine merkwürdigen Eigenschaften eine nähere Beachtung verdienen. Wir haben diese Untersuchung auf die Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professor Will ausgeführt.

Braconnot stellte das Apiin in der Weise dar, daß er eine hinlängliche Menge Petersilie mit Wasser kochte, durch

*) Annales de Chim. et de Phys. IX, 250.

Leinwand filtrirte und die beim Erkalten zu einer dichten Gallerte gestehende Flüssigkeit mit kaltem Wasser auswusch. Diese Gallerte ist neutral, geruch- und geschmacklos, von dem Aussehen der Pectinsäure; nach dem Auspressen, Trocknen und Pulvern gelblichweiß. Bei dieser Darstellungsweise konnten wir keine Substanz erhalten, die Ansprüche auf wirkliche Reinheit hätte machen können. Wir versuchten daher verschiedene Methoden zur Erreichung dieses Zweckes und fanden endlich die nachfolgende als die beste und vollkommen entsprechende :

Es wurden 35 Pfunde frisches Petersilienkraut vor der Blüthe dreimal mit Wasser ausgekocht, durch Leinwand filtrirt, die beim Erkalten sich ausscheidende dunkelgrüne Gallerte mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Das erhaltene Pulver betrug 134 Grm., sah schmutzig grün aus und lieferte 8,67 pC. Asche, die bei einer qualitativen Prüfung die gewöhnlichen Bestandtheile der Asche ähnlicher Pflanzen ergab. Dieses unreine Apiin wurde zur weiteren Reinigung mit Weingeist gekocht und kochend filtrirt, wobei ein bedeutender Rückstand auf dem Filter zurückblieb, der zum zweiten- und drittenmal in gleicher Weise mit Weingeist behandelt wurde, bis das Filtrat die dunkelgrüne Farbe mit einer hellbraunen vertauscht hatte. Die Flüssigkeit gestand beim Erkalten abermals zu einer dichten, dunkelgrünen Gallerte, die in warmes Wasser getaucht sich leicht löste und von der der Weingeist soweit abdestillirt wurde, bis ein dichter grüner Brei zurückblieb, der mit einem weißen Pulver untermengt war. Dieser Brei wurde auf Leinwand ausgegossen und durch starkes Pressen mit der Hand von der tief dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit getrennt. Nunmehr sah die Substanz in der Leinwand grünlichweiß aus. Sie wurde mit letzterer in heißen Weingeist getaucht und zu wiederholten Malen in demselben ausgepresst, schliesslich mit Sorgfalt abgenommen und mit stets erneuerten Portionen Aether

so lange digerirt und gekocht, bis das Filtrat ganz farblos aussah und auf dem Uhrglas verdunstet nicht den geringsten Rückstand hinterliefs. Unter der Luftpumpe und alsdann im Wasserbade getrocknet und gerieben, bildet diese Substanz ein äußerst zartes, ganz farbloses, geruch- und geschmackloses Pulver. Diesen Körper nennen wir reines Apiin.

Es schien uns ein Hauptvorzug dieser Darstellungsart zu seyn, daß die Anwendung sämtlicher anorganischer Agentien, die so leicht verändernd auf pectinartige Körper einwirken, vermieden war und daß gerade in dem verschiedenen Verhalten des Apiins und demjenigen seiner hartnäckigsten organischen Begleiter, des Chlorophylls und eines Pflanzenwachses, das eigentliche Mittel ihrer Entfernung gegeben war, indem alle drei sich in kochendem Weingeist leicht lösen, während von Aether das Apiin nicht aufgenommen wird. Die unorganischen Verunreinigungen bleiben fast sämtlich schon bei der ersten Behandlung mit Weingeist zurück und werden im weiteren Verlauf der Reinigung noch so weit entfernt, daß die Asche des reinen Apiins nicht mehr als 0,15 pC. beträgt.

Das in dem abgepressten Weingeist enthaltene, mit viel Chlorophyll und Pflanzenwachs gemengte Apiin läßt sich in ähnlicher Weise, wie eben beschrieben, fast vollständig daraus abscheiden. Destillirt man den Weingeist davon ab und behandelt den Rückstand mit Aether, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, die nach dem Verdampfen des Aethers einen grünen Firnifs hinterläßt, der wesentlich aus Chlorophyll und einem wachsartigen, von uns nicht näher untersuchten Körper besteht. Kocht man den Firnifs mit Wasser, so schmilzt das grüne Wachs, schwimmt oben auf und erstarrt zu einer brüchigen, glänzenden Masse, die bei 60° schmilzt und durch Kochen mit Kalilauge nur schwierig verseift wird. Einige Versuche zur Trennung des Wachses von dem grünen Farbstoff durch fractionirte Fällung

mit basisch essigsaurem Bleioxyd führten zu keinem genügenden Resultat.

Eigenschaften des Apiins.

Das reine Apiin scheint scharf begränzte hygrometrische Eigenschaften zu besitzen, indem z. B. 0,346 über Schwefelsäure gestandenes, trocknes Apiin beim Hineinsetzen in's Wasserbad nach einer halben Stunde eine Gewichtsabnahme von 0,014 zeigte, welche bei längerem Trocknen nicht zunimmt; alsdann eine Nacht zwischen Uhrgläser eingeschlossen, nahm es genau wieder 0,014 an Gewicht zu und um genau so viel ab bei abermaligem Erwärmen im Wasserbad. Es würden 100 Theile Apiin 4,21 Wasser in dieser Weise aufnehmen und abgeben.

Beim Erhitzen von 100° C. bis auf 180° verändert das Apiin sein Gewicht nicht; bei letzterer Temperatur schmilzt es sehr gleichmäfsig und rasch zu einer, nach dem Erkalten glasigen, brüchigen und gelblichen Masse, deren Gewicht gleich ist demjenigen des Apiins bei 100°. Bei 200 bis 210° fängt es an sich zu zersetzen. Wird das vorsichtig geschmolzene Apiin mit kochendem Wasser zusammengebracht, so löst es sich weit leichter als vor dem Schmelzen auf und geseht beim Erkalten zu einer klaren, festen Gallerte. Somit erleidet das Apiin beim Schmelzen weder in der Zusammensetzung, noch seinen Eigenschaften die geringste Veränderung. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es sehr leicht, entzündet sich, bläht sich auf, verkohlt und hinterläßt endlich, wie oben erwähnt, 0,15 pC. Asche. In kaltem Wasser ist das Apiin äufserst schwer löslich, indem ein Theil desselben 8500 Theile Wasser bedarf, dagegen ist es leicht löslich in kochendem Wasser. Um zu erfahren, bis zu welchem Grade das Apiin seine Eigenschaft zu gelatiniren beibehält, wurde ein bestimmtes Gewicht bei 100° C. getrocknetes Apiin in kochendem Wasser gelöst und zum raschen Erkalten in Schnee gesteckt, wobei die Flüssigkeit bei einem Verhältnifs von 1537 Gewichtstheilen Wasser auf 1

Gewichtstheil Apiin noch eine lockere Gallerte bildete. Um die Gränze zu erfahren, bei welcher diese Eigenschaft ganz aufhören würde, wurde ein bestimmtes Gewicht der von der Gallerte abfiltrirten, also ganz gesättigten Apiinlösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, gewogen, geglüht und die Asche abgezogen. Es stellte sich dabei heraus, daß erst bei 8500 Gewichtstheilen Wasser auf 1 Theil Apiin jene Fähigkeit ganz aufhört. Zugleich bestimmte dieser Versuch die Löslichkeit in kaltem Wasser.

Weniger unlöslich als in diesem ist das Apiin in kaltem Weingeist, von welchem 389 Theile einen Theil Apiin lösen. In bedeutender Menge dagegen löst sich Apiin in kochendem Wasser und Weingeist; in letzterem in solchem Grade, daß der Siedepunkt einer gesättigten geistigen Lösung von Apiin höher ist, als derjenige des kochenden Wassers. Wenn die Lösung in Weingeist nicht zu verdünnt ist, so gelatinirt das Apiin aus der gelblichen Lösung beim Erkalten ebenso, wie aus der wässerigen.

Ein charakteristisches Reagens für das Apiin, sowohl in geistiger, wie wässeriger Lösung ist das schwefelsaure Eisenoxydul, welches eine blutrothe Färbung erzeugt, die erst bei einer 8500fachen Verdünnung beim reinen Apiin verschwindet. Braconnot giebt an, daß 1 Centig. Apiin in kochendem Wasser gelöst und mit 20 Litres dieser Flüssigkeit verdünnt, bei Zusatz von 1 Centig. schwefelsauren Eisenoxyduls eine Flüssigkeit gab, die noch ein röthliches Aussehen hatte.

In der heißen wässerigen oder geistigen Lösung des Apiins erzeugen weder Chlorbarium, noch essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Silberoxyd Niederschläge; dagegen erzeugt eine geistige Lösung des essigsauren Bleioxyds mit einer eben solchen des Apiins eine intensivgelbe Fällung. Dieses Bleisalz war indessen zur Analyse nicht geeignet, indem der Bleioxydgehalt wechselt. Wir fanden einmal 53,60, ein andermal 61,09 pC. Bleioxyd.

Da das Apiin keine Verbindungen mit Metalloxyden eingeht, die Aufschluß über das Atomgewicht geben konnten, so mußten wir uns darauf beschränken, seine Zusammensetzung mit Material von verschiedenen Darstellungen genau zu ermitteln; sein Verhalten gegen Wasser und Säure giebt, wie man aus dem Nachfolgenden ersehen wird, einige Anhaltspunkte ab zur Feststellung der Formel dieses Körpers.

Es folgen 3 solcher Analysen *).

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

**I. 0,3308 Apiin, bei 100° getrocknet, 0,6705 Kohlensäure
und 0,1665 Wasser.**

II. 0,2855 Apün 0,5764 Kohlensäure und 0,1410 Wasser.

III. 0,3315 „ 0,6650 „ „ 0,1673 „

Dieses giebt in Procenten :

| | | | | | gefunden | | | |
|----|------|-------------|-------------|-------|-----------|-------|-------|------|
| | | | | | berechnet | I. | II. | III. |
| 24 | Aeq. | Kohlenstoff | 144 | 54,96 | 55,25 | 55,05 | 54,71 | |
| 14 | „ | Wasserstoff | 14 | 5,34 | 5,59 | 5,49 | 5,60 | |
| 13 | „ | Sauerstoff | 104 | 39,70 | 39,16 | 39,46 | 39,69 | |
| | | | <u>262.</u> | | | | | |

Die Formel des Apiins ist somit :



Das Apiin ist stickstoff- und schwefelfrei; mit Jodlösung erzeugt es nicht die Reaction des Stärkmehls.

Veränderung des Apiins durch längeres Kochen mit Wasser.

Wird Apiin längere Zeit, z. B. einen Tag lang, mit destillirtem Wasser gekocht und das verdampfende Wasser ersetzt,

*.) Die Asche betrug bei No. I. 0,36, bei No. II. 0,62, bei No. III. 0,15 pC. Da, wo bei den ferneren Analysen keine Aschenmenge ausdrücklich aufgeführt ist, betrug dieselbe so wenig, daßs sie ohne Einfluss auf die Resultate seyn konnte,

so daß der Flüssigkeitsstand während der Operation ziemlich gleich bleibt, so verändert sich die anfangs schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit allmählig in eine röthlichgelbe, die am Ende der Operation das Aussehen von verdünntem Platinchlorid hat, ohne im Geringsten sich getrübt zu haben. Beim Erkalten scheidet sich allmählig ein leichtflockiger, beinahe farbloser Niederschlag aus. Das Apiin hat somit seine Eigenschaft zu gelatiniren verloren. Das angewandte Volum Wasser war ein solches, daß unverändertes Apiin damit eine dichte Gallerte gebildet haben würde. In eine gewogene Platinschale gebracht und über dem Wasserbad zum Trocknen eingedampft, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand, zeigte sich im Vergleich zum angewandten, bei 100° C. getrockneten Apiin, eine Gewichtszunahme von 0,0335 auf 0,2729 Apiin. Dieser wird erklärlich durch die Aufnahme von Wasser, welche auch die nachfolgende Analyse bestätigt.

0,1580 des veränderten Apiins (nach Abzug von 0,15 pC. Asche) lieferten, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2950 Kohlensäure und 0,0860 Wasser. In Procenten :

| | | berechnet | gefunden |
|---------------------|------------|-----------|----------|
| 24 Aeq. Kohlenstoff | 144 | 51,43 | 50,98 |
| 16 „ Wasserstoff | 16 | 5,71 | 6,03 |
| 15 „ Sauerstoff | 120 | 42,86 | 43,09 |
| | <hr/> 280. | | |

Das Apiin nimmt somit bei dieser Veränderung 2 Atome Wasser auf und die Formel dieses neuen Körpers ist :



Er ist spröde und leicht zerreiblich; das Pulver sieht braun aus. Es löst sich, wie Apiin, leicht in kochendem Wasser, gelatinirt aber nicht beim Erkalten. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es nicht wie reines Apiin vor seiner Zersetzung.

In seiner geistigen, wie in der wässerigen heißen Lösung entsteht auf Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul die blut-

rothe Färbung wie beim Apiin. Chlorbarium erzeugt in seiner wässerigen heissen Lösung eine leichte Trübung, essigsaures Bleioxyd dagegen einen reichlichen Niederschlag, der beim Kochen nicht verschwindet. Salpetersaures Silberoxyd bleibt ohne Wirkung.

Veränderung des Apiins durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und mit verdünnter Salzsäure.

Wird Apiin mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so löst es sich leicht zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit. Wird dieselbe während 20 Minuten in mässigem Kochen erhalten und alsdann erkalten gelassen, so gelatinirt sie nicht mehr, sondern trübt sich sogleich und scheidet in dem Masse, wie sie erkaltet, einen weisslichen, flockigen Niederschlag aus, während die darüber stehende Flüssigkeit allmählig wieder ganz klar wird. Auf's Filter gebracht, setzt sich der Niederschlag sogleich zusammen und kann durch Auswaschen leicht von anhängender Schwefelsäure befreit werden. Zwischen Fließpapier vorsichtig gepresst, über Schwefelsäure und alsdann im Wasserbad getrocknet und gepulvert, sieht dieser neue Körper hellbraun aus. Er pulvert sich leicht und stellt dem Volum nach beinahe die ganze Menge des angewandten Apiins dar. Der erhaltene Körper blieb immer der gleiche, man mochte das Kochen nur eine halbe Stunde oder den ganzen Tag fortsetzen. Das verdampfende Wasser wurde immer ersetzt.

Wird zu diesem Zwecke kaltes Wasser angewendet, so scheidet sich schon während des Kochens ein Theil des Niederschlages aus, wählt man dagegen heisses und läßt die Lösung nicht zu weit eindampfen, so bleibt die grösste Menge dieses Körpers bis zum Erkalten der Flüssigkeit gelöst.

Dieser neue Körper unterscheidet sich von Apiin dadurch, daß er 4 Atome Wasser weniger enthält als jenes. Seine Bildung findet auch dann noch Statt, wenn das Wasser nur 1 pC.

englische Schwefelsäure enthält. Bei den nachfolgenden Analysen wurde :

für I. das Kochen während 20 Minuten,
 „ II. „ „ „ einer Stunde,
 „ III. „ „ „ eines ganzen Tages
 fortgesetzt.

Es gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

- I. 0,3390 dieses Körpers, bei 100° C. getrocknet, 0,7915 Kohlensäure und 0,1343 Wasser.
 II. 0,3455 desselben, 0,8024 Kohlensäure und 0,1418 Wasser.
 III. 0,3703, nach Abzug von 1,02 pC. Asche, 0,8527 Kohlensäure und 0,1500 Wasser.

In Procenten :

| | | | | gefunden | | |
|---------------------|-----|-----------------|--|----------|-------|-------|
| | | | | I. | II. | III. |
| 24 Aeq. Kohlenstoff | 144 | berechnet 63,71 | | 63,67 | 63,34 | 63,45 |
| 10 „ Wasserstoff | 10 | 4,42 | | 4,41 | 4,56 | 4,55 |
| 9 „ Sauerstoff | 72 | 31,87 | | 31,92 | 32,10 | 32,02 |
| <hr/> | | | | | | |
| 226. | | | | | | |

Seine Formel ist :



Man könnte sich vielleicht seine Bildung aus dem Apiin in folgender Weise denken :



Wesentlich unterscheidet sich dieser Körper nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in seinen Eigenschaften vom Apiin. In einem bestimmten Volum kochenden Wassers, in welchem sich letzteres mit Leichtigkeit löst, ist ersteres so gut wie unlöslich und auch im 12fachen dieses Volums ist der kleinste Theil dieses braunen Pulvers löslich. Der gelöste Theil scheidet sich in Form weißer Flocken beim Erkalten des Filtrates aus, deren Menge im Verhältniß zum angewandten Wasservolum und der Dauer des Kochens steht.

Dagegen löst er sich leicht in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten, auch bei längerem Stehen, nicht aus. Beide Lösungen reagiren neutral und schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt in denselben in der Wärme und Kälte einen rothbraunen flockigen Niederschlag. Chlorbarium, essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd sind ohne Wirkung. Im Verhalten bei höherer Temperatur unterscheidet er sich ebenfalls vom Apiin, indem er nicht ohne Zersetzung und bei weit höherer Temperatur als Apiin schmilzt.

Um zu erfahren, ob beim längeren Kochen des Apiins mit verdünnter Schwefelsäure, ebenso wie bei den Kohlenhydraten, sich Zucker bilde, wurde ein bestimmtes Gewicht desselben mit seinem 400fachen Gewicht Wasser, dem 1 pC. englische Schwefelsäure zugesetzt war, während 7 Stunden gekocht. Am Ende dieser Zeit schied sich beim Erkalten der obige Körper in reichlicher Menge aus. Das Filtrat wurde unter Erwärmen mit kohlensaurem Baryt bis zur neutralen Reaction versetzt und filtrirt. Vom Filtrat wurde ein Theil bis zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure gesetzt, um zu versuchen, ob Krystalle von Traubenzucker sich bilden möchten; ein anderer Theil wurde ebenfalls zum gehörigen Grade eingedampft und mit gut ausgewaschener Hefe bei 20—25° C. einem Gährungsversuche unterworfen. In diesem letzteren Falle zeigten sich auch nach mehreren Tagen keine Kohlensäureblasen und das Kalkwasser im 2. Kölbchen des Kohlensäureapparates blieb ungetrübt. Im ersteren Falle waren keine Krystalle zu erhalten und beim Behandeln dieses Syrups mit Weingeist blieb der grösste Theil in flockiger gelblicher Gestalt ungelöst zurück und das Gelöste liefs beim Erhitzen auf dem Platinmesser keinen deutlichen Geruch nach verbranntem Traubenzucker erkennen, obgleich nicht zu leugnen ist, dafs der Syrup einen süßlichen Geschmack besafs und mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali gekocht, rothes Oxydul ausschied.

Braconnot will diese Zuckerbildung bemerkt haben, allein die Entstehung mochte vielleicht dem nicht völlig reinen Apiin zuzuschreiben seyn, oder der süßliche Geschmack ihn zu jener Vermuthung verleitet haben.

Wird Apiin während einer halben Stunde mit *verdünnter Salzsäure* in der gleichen Weise behandelt, wie solche oben für verdünnte Schwefelsäure angegeben ist, so entsteht ein ganz gleich zusammengesetzter Körper. Das Apiin färbt sich beim Uebergießen mit der verdünnten Säure gelb und ebenso sieht auch die Lösung aus, die indessen während des Kochens sich bald trübt und einen weißlichen flockigen Niederschlag ausscheidet, der sich bei fortgesetztem Kochen nicht mehr löst. Auf das Filter gebracht, behält er eine lockere Form und setzt sich nicht so fest zusammen, wie der oben erwähnte. Getrocknet und gepulvert sieht er hellbraun aus.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben :
0,1975 dieses Körpers 0,4660 Kohlensäure und 0,0807 Wasser.

In Procenten :

| | | | berechnet | gefunden |
|---------------------|-----|-------|-----------|----------|
| 24 Aeq. Kohlenstoff | 144 | | 63,71 | 64,36 |
| 10 „ Wasserstoff | 10 | | 4,42 | 4,54 |
| 9 „ Sauerstoff | 72 | | 31,87 | 31,11 |
| | | <hr/> | 226. | |

Obgleich in der Zusammensetzung demjenigen Körper gleich, der bei gleicher Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, unterscheidet er sich von demselben dennoch besonders dadurch, daß er in kochendem Wasser weit löslicher ist, in welcher Beziehung er sich dem Apiin mehr nähert. Die Lösung in kochendem Wasser sieht gelblich aus und gelatinirt beim Erkalten nicht, sondern erscheint nach Ausscheidung eines reichlichen Niederschlages farblos. In kochendem Weingeist ist der Körper leicht löslich und bleibt, wie der durch Schwefelsäure gewonnene, bei längerem Stehenlassen in Lösung, ohne

Ausscheidung eines Niederschlags. Wird die wässrige oder geistige Lösung desselben mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit ziegelroth und es scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der wie jener aussieht, den das gleiche Reagens im früher erwähnten Körper erzeugt; beim Kochen löst sich weder der Niederschlag, noch entfärbt sich die Flüssigkeit. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der heißen wässrigen Lösung einen geringen Niederschlag, dagegen sind Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd ohne Wirkung.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure auf Apiin.

Beim Uebergießen von Apiin mit englischer Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure löst es sich, auch ohne zu erwärmen, mit orangerother Farbe und bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wird ein flockiger, gelblicher Körper in reichlicher Menge ausgeschieden, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Pulvern gelblichbraun aussieht. Er scheint zwischen dem Apiin und demjenigen, durch Einwirkung dieser Säuren in verdünntem Zustande allein unter Erwärmung erhaltenen Körper, die Mitte zu halten, indem er mit letzterem die schwerere Löslichkeit in Wasser theilt, allein seine Eigenschaft zu gelatiniren nicht in so vollständigem Mafse, wie derselbe aufgegeben hat.

0,2765 des, durch Fällen aus der Lösung in concentrirter Salzsäure erhaltenen Körpers lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,5988 Kohlensäure und 0,1265 Wasser.

In Procenten :

| | | | | berechnet | gefunden |
|----|------------------|-----|--|------------|----------|
| 24 | Aeq. Kohlenstoff | 144 | | 59,01 | 59,06 |
| 12 | „ Wasserstoff | 12 | | 4,91 | 5,08 |
| 11 | „ Sauerstoff | 88 | | 36,08 | 35,86 |
| | | | | <hr/> 244. | |

Das Apiin verliert somit bei dieser Behandlung 2 Atome Wasser und der Körper erhält die Formel :



Ganz anders wirken diese beiden Säuren, wenn man sie in der Wärme auf Apiin einwirken läßt. Die Schwefelsäure schwärzt das Apiin unter Entwicklung von schwefliger Säure und in der klaren Lösung, die concentrirte Salzsäure Anfangs mit Apiin bildet, entsteht alsbald eine Trübung und ein reichlicher dunkelbrauner Niederschlag scheidet sich in flockiger Gestalt aus.

Einwirkung der Alkalien auf Apiin.

Die Wirkung dieser auf Apiin ist sehr verschieden von derjenigen der Säuren, indem sie wohl wie jene, und noch weit leichter, das Apiin lösen, allein dasselbe durchaus nicht verändern und auf Zusatz von Säuren sich das Apiin als dichte, klare Gallerte ausscheidet, gerade so wie es beim Erkalten einer wässerigen oder geistigen Lösung desselben geschieht.

Wird z. B. das Apiin in verdünnter Kalilauge gelöst, welches mit orangerother Farbe geschieht, alsdann während einer halben Stunde oder länger unter Ersatz des Wassers gekocht und dann erkalten gelassen, so bleibt diese Lösung ganz klar und erst bei Zusatz von Salzsäure scheidet sich Apiin als dichte, durchsichtige Gallerte aus, und zwar bei vorsichtigem Neutralisiren so vollständig, daß das Filtrat nur Spuren organischer Bestandtheile enthält. Wird diese Gallerte ausgepresst, so lange gewaschen, bis auf dem Platinmesser kein Rückstand bleibt, getrocknet und gepulvert, so liefern :

0,2140 dieses braunen Pulvers mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4305 Kohlensäure und 0,1105 Wasser.

Dieses gibt :

| | | | berechnet | gefunden |
|---------|-------------|------------|-----------|----------|
| 24 Aeq. | Kohlenstoff | 144 | 54,96 | 54,87 |
| 14 „ | Wasserstoff | 14 | 5,34 | 5,73 |
| 13 „ | Sauerstoff | 104 | 39,70 | 39,40 |
| | | <hr/> 262. | | |

Der Körper ist somit unverändertes Apiin und seine Formel die gleiche wie für reines Apiin :



In der That stimmen auch alle seine Eigenschaften mit denen des Apiins überein, er schmilzt leicht und vollständig ohne Zersetzung, ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol sehr wenig löslich, dagegen leicht löslich, wenn mit diesen Flüssigkeiten gekocht und scheidet sich beim Erkalten als durchsichtige Gallerte aus, wie es dem reinen Apiin zukömmt. Ebenso wie Kalilauge wirkt *Ammoniak* auf Apiin. Wird die gelbe Lösung, die Ammoniak hervorbringt, zur Trockne eingedampft, in schwachem ammoniakalischem Wasser gelöst und mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich obige Gallerte vom unveränderten Apiin aus. Aehnlich wirkt *Kalkwasser*, indessen hat es, mit Apiin gekocht, nicht die Fähigkeit, dasselbe vollständig zu lösen; es bildet sich ein schwefelgelber, flockiger Niederschlag, der, zur Trockne eingedampft und mit Wasser gekocht, nur theilweise verschwindet; im Filtrat scheidet Salzsäure das gelöste Apiin als Gallerte aus. Noch weit leichter als trocknes Apiin lösen die Alkalien dasselbe in der Gallertform.

Einwirkung von Chlorgas auf Apiin.

Chlorgas in eine wässerige heisse Lösung von Apiin geleitet, erzeugt alsbald einen schmutzig gelben Niederchlag, der ausgewaschen und getrocknet Chlor in Verbindung nachweisen läßt. Er sieht gepulvert dunkelbraun aus und liefert beim Verbrennen den Geruch nach Salzsäure. Im Wasser und Weingeist löst er sich beim Erwärmen leicht, wobei er schäumt, ohne

jedoch Chlor oder Salzsäure zu entwickeln und seine Lösung reagirt neutral. Die wässerige Lösung trübt sich sogleich beim Erkalten und scheidet einen flockigen, gelblichen Niederschlag aus, der sich aus der geistigen Lösung erst nach einiger Zeit absetzt. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul giebt die heisse wässerige Lösung eine blutrothe Färbung, die beim Kochen sich nicht verändert. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der heissen wässerigen Lösung einen reichlichen, gelben, flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

Einwirkung eines Stromes trocknen, salzsauren Gases auf Apiin.

Wird über Apiin, bei 100° getrocknet, trocknes salzsaures Gas geleitet, so nimmt das Pulver eine intensiv gelbe Färbung an. Nach dem Ersetzen des Gases durch trockne Luft und Wägen zeigt sich eine Gewichtszunahme, die bei zwei Versuchen für 100 Apiin betrug, einmal 5,111 und ein zweitesmal 5,133, oder es entspricht im ersten Falle einem Aeq. Salzsäure 713,5 Apiin und im zweiten Falle kommt auf ein Aeq. Salzsäure 710,7 Apiin. Beim Erhitzen verschwindet diese schöne Färbung und das Apiin sieht aus wie zuvor.

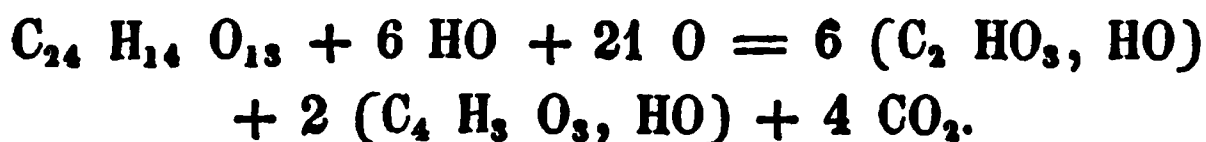
Einwirkung der Salpetersäure auf Apiin.

Braconnot giebt an, daß sich bei dieser Einwirkung eine reichliche Menge glänzender Krystalle von Pikrinsalpetersäure und daß sich ebenfalls Oxalsäure bilde. Wir konnten diese Bildung beim Kochen des reinen Apiins mit Salpetersäure nicht wahrnehmen. Die Flüssigkeit blieb nach dem Erkalten und Stehenlassen ganz klar und enthielt weder die eine, noch die andere genannter Säuren. Wurde dagegen in gleicher Weise mit dem nicht gereinigten Apiin verfahren, so bildeten sich orangefarbene, warzenförmige Körper, die, auf dem Platinmesser erhitzt, verzischten und nach dem Lösen in kochendem Wasser und auf Zusatz von salzsaurem Atropin eine ähnliche Reaction

wie Pikrinsalpetersäure zeigten. In der Lösung konnte eine reichliche Menge von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Apiin.

Wird Apiin mit etwas Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, so findet eine lebhafte Oxydation statt; in der Vorlage sammelt sich eine farblose Flüssigkeit, die als Ameisensäure und Essigsäure sich ausweist, während in einem mit Kalkwasser gefüllten und mit der Vorlage verbundenen Kolben ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht. Man könnte sich die Bildung dieser Oxydationsproducte vielleicht in folgender Weise denken :



| | | | |
|-----------------|---|---------------------|---|
| 1 Aeq. Apiin | $\text{C}_{24} \text{H}_{14} \text{O}_{13}$ | 6 Aeq. Ameisensäure | $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{24}$ |
| 6 „ Wasser | $\text{H}_6 \text{O}_6$ | 2 „ Essigsäure | $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_8$ |
| 21 „ Sauerstoff | O_{21} | 4 „ Kohlensäure | $\text{C}_4 \text{O}_8$ |
| | <hr/> | | <hr/> |
| | $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{O}_{40}$ | | $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{O}_{40}$ |

Schliesslich wollen wir die oben analysirten Körper, wie sie durch Verlust oder Aufnahme von Wasser aus dem Apiin sich ableiten lassen, nochmals kurz aufführen :

1. Reines Apiin ist $\text{C}_{24} \text{H}_{14} \text{O}_{13}$
2. Durch längeres Kochen mit Wasser . . . $\text{C}_{24} \text{H}_{16} \text{O}_{15}$
3. Durch Einwirkung verdünnter Schwefel- oder Salzsäure $\text{C}_{24} \text{H}_{10} \text{O}_9$
4. Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure . $\text{C}_{24} \text{H}_{12} \text{O}_{11}$.

Ueber die Oele, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Vegetabilien entstehen; von Dr. J. Stenhouse.

(Gelesen vor der Royal Society of London am 18. April 1850.)

Es sind nun beinahe dreißig Jahre, seit Döbereiner bei der Bereitung von Ameisensäure durch Destillation einer Mischung von Stärke mit Braunstein und Schwefelsäure die Bemerkung machte, daß die übergehende Flüssigkeit eine kleine Quantität eines Oeles enthielt, wovon dieselbe getrübt war. Diesem Oele gab Döbereiner den etwas seltsamen Namen „künstliches Ameisenöl“, obgleich die äußerst geringe Menge, die er sich davon verschaffen konnte, ihn verhinderte, irgend eine seiner Eigenschaften zu untersuchen.

Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst im Jahre 1840 auf diesen Gegenstand gelenkt, wobei ich fand, daß der Braunstein zur Erzeugung dieses Oeles ganz unnöthig ist und daß es aus den meisten vegetabilischen Substanzen durch bloße Behandlung mit Schwefelsäure leicht erhalten werden kann. Ich stellte auf diese Weise beträchtliche Quantitäten des Oeles dar aus Weizen- und Hafermehl, aus Sägespänen, Kleie, Spreu etc. und war sofort im Stande, es einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die Analyse des Oeles führte zu der Formel : $C_5 H_2 O_2$ oder dem dreifachen davon : $C_{15} H_6 O_6$, — und zu der merkwürdigen Thatsache, daß ein aromatisches Oel Sauerstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältniß wie Wasser enthielt; ein Umstand, wodurch es sich wesentlich von allen andern bekannten Oelen unterscheidet, die sämmtlich einen Ueberschuß von Wasserstoff enthalten.

Dr. Fownes befaßte sich mit demselben Gegenstande im Jahre 1845 und machte die interessante Entdeckung, daß wenn man das Oel mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse schüt-

telt und einige Stunden damit stehen läßt, dasselbe zu einer dicken krystallinischen Masse erstarrt und sich in $C_{15}H_8O_3N$ umwandelt, unter Aufnahme von 1 Aequivalent Stickstoff und Abscheidung von drei Aequivalenten Sauerstoff, welche sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks vereinigten. Dieser Verbindung gab Dr. Fownes den Namen Furfuramid und dem Oele selbst den von Furfurol. Dr. Fownes machte ebenfalls die noch wichtigere Entdeckung, daß wenn man Furfuramid für kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, es sich ohne Aenderung seiner procentischen Zusammensetzung, sondern bloß durch eine Umsetzung seiner componirenden Elemente, in eine neue krystallinische Base — Furfurin mit der Formel: $C_{30}H_{12}O_6N_2$ umwandelt. — Furfurol wurde ebenfalls untersucht durch M. Cahours, welcher außer der Bestätigung von Dr. Fownes Entdeckungen noch die Bemerkung machte, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Furfuramid, dieser Körper die Hälfte seines Sauerstoffs abgibt und durch Schwefel ersetzt. Die neue Verbindung, die er Thiofurfurol nennt, schlägt sich als ein krystallinisches Pulver nieder und hat die Formel: $C_{10}H_4S_2O_2$. — M. Cahours fand überdies, daß das Thiofurfurol sich durch trockene Destillation vollkommen zersetzt, wobei ein schöner krystallinischer Körper sublimirt, der keinen Schwefel enthält. Seine Formel ist: $C_{18}H_8O_4$ oder ein Multiplum von diesen Zahlen. — Da Furfurol in Hinsicht seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften eine von andern Oelen etwas isolirte Stellung einnimmt, so schien es mir nicht unwahrscheinlich, daß vielleicht eine ausgedehntere Untersuchung dasselbe nicht als einzig dastehend in der Natur, sondern vielmehr als ein Glied von einer Reihe ähnlicher Oele nachweisen würde. Diese Betrachtung veranlaßte mich, vor etwa sechs Monaten die Sache von Neuem aufzunehmen und die folgende Abhandlung wird zeigen, daß ich mich in meinen Erwartungen nicht gänzlich

getäuscht hatte. Ehe ich jedoch mit meinem Gegenstande beginne, werde ich noch einige weitere Beobachtungen anführen, die ich seitdem über Furfurol und seine Verbindungen gemacht habe. — Man stellt das Furfurol am vortheilhaftesten dar, indem man Kleie mit etwas mehr als der Hälfte ihres Gewichtes Schwefelsäure destillirt, nachdem man dieselbe vorher mit zwei Theilen Wasser verdünnt hatte. Ich finde übrigens, dafs man mittelst Salzsäure ebenfalls Furfurol erhalten kann, obgleich in der Ausführung die Schwefelsäure insofern vortheilhafter ist, als sie nicht mit dem Oele überdestillirt. — Die Einrichtung, um Furfurol im gröfseren Maafsstabe darzustellen, hat sich in folgender Weise am vortheilhaftesten ausgewiesen. — Ungefähr 32 Pfd. Weizenkleie und 20 Pfd. Schwefelsäure mit der doppelten Menge Wassers verdünnt, werden in eine geräumige dreihalsige Woulf'sche Flasche gebracht. Solche Flaschen sind gewöhnlich bei der Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure im Grofsen angewendet, es sind salzglasirte thönerne Gefäfsse und halten gegen 20 bis 30 Gallonen Flüssigkeit. Eine mit einem Dampfkessel in Verbindung stehende Bleiröhre wird durch einen durchlöchernten Kork bis beinahe auf den Boden der thönernen Flasche geführt und eine zweite Bleiröhre, die aber blos durch den Tubulus und nicht tiefer eingesenkt ist, verbindet den Woulf'schen Apparat mit dem Schlangenrohr einer Kühlwanne. Man läfst nun Dampf durch die Mischung streichen, welche bald kochend heifs wird und dann ein Destillat liefert, das aus einer verdünnten Lösung des Oels besteht. Die Operation ist gewöhnlich in etwa 16 bis 18 Stunden beendet. Das stark saure Destillat wird mit gepulverter Kreide neutralisirt und dann rectificirt, bis etwa die Hälfte davon überdestillirt ist. Es ist übrigens gut, die Flüssigkeit schwach sauer zu lassen, da ein Ueberschufs von Alkali eine Zersetzung des Oeles zur Folge hat. Durch wiederholte Rectificationen erhält man immer stärkere Lösungen von Oel und durch Sättigen mit

Kochsalz und erneuerte Destillation wird das Oel abgeschieden. Die 32 Pfd. Kleie lieferten gegen 12 bis 13 Unzen Oel. — Dieses rohe Furfurol enthält stets eine beträchtliche Quantität von Aceton, ein Umstand, welcher der Beobachtung der früheren Chemiker entgangen zu seyn scheint.

Aufser den früher für die Bereitung des Furfurols aufgeführten Substanzen erhielt ich dasselbe ebenfalls aus ausgepresstem Leinsamen, aus den holzigen Schalen der Cocosnüsse und von Mahagonyholz. Die beiden erst angegebenen Substanzen sind wegen ihrer Wohlfeilheit und der grossen Ausbeute für diesen Zweck sehr geeignet. Das Furfurol von Mahagonyholz ist sehr frei von Harz und ist daher viel leichter zu reinigen, als die von Kleie oder Oelkuchen erhaltenen Oele. — Rohes Furfurol von irgend einer der angegebenen Quellen enthält übrigens immer eine Quantität von einem anderen aromatischen Oele, welches einen viel höheren Kochpunkt hat und keine krystallinische Amidverbindung bildet. Dieses letztere Oel ist ausserordentlich oxydirbar und beim Destilliren verwandelt sich immer eine bedeutende Menge davon in ein braunes Harz, welches beim Vermischen mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sogleich eine prächtig purpurrothe Färbung zeigt. — In einer früheren Abhandlung erwähnte ich dieser Reaction als charakteristisch für Furfurol; diese Angabe, welche auch von Dr. Fownes wiederholt wurde, beruht aber auf einem Irrthum, indem Furfurol nie diese rothe Färbung mit Säuren giebt, wenn es von jenem fremden Oele, welches ich, da es immer zugleich mit Furfurol sich zu bilden scheint, Metafurfurol nennen will, vollkommen befreit ist.

Durch wiederholte Rectification kann Furfurol ziemlich leicht von diesem Oele befreit werden; der Rückstand in der Retorte, der sich immer schnell oxydirte, bestand grösstentheils aus Metafurfurol, welches weniger flüchtig ist. Zwei oder drei Rectificationen sind übrigens hinreichend, um Furfurol rein zu erhalten.

Die Abwesenheit von Metafurfurol kann man leicht ausmitteln, indem man eine wässrige Lösung des Oeles mit überschüssigem kaustischem Kalk für einige Minuten kocht. Die Lösung ist schnell oxydirt und nimmt eine dunkelgelbe Farbe an; — setzt man nun einen Ueberschuß von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, so bemerkt man bei reinem Furfurol keine Färbung; die kleinste Beimischung von Metafurfurol hingegen bringt sogleich die charakteristische tiefrothe Farbe hervor. Mischt man reines Furfurol mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure, so verwandelt es sich sogleich in ein dunkel schwarzbraunes Harz, ohne daß dabei die geringste rothe Färbung sichtbar wäre. Metafurfurol ist überdies viel weniger löslich in Wasser und in wässerigem Ammoniak. Es bildet mit dem letzteren keine krystallinische Amidverbindung, sondern verwandelt sich schnell in eine braune harzige Masse. Behandelt man Metafurfurol mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine stickstoffhaltige krystallinische Säure, welche entweder Oxypicrinsäure oder wenigstens derselben nahe verwandt ist. Sie bildet durch Behandlung mit Salzsäure oder mit einer Lösung von Bleichkalk Chloropicrin. — Furfurol im Gegentheil wird durch die Einwirkung von Salpetersäure vollständig in Oxalsäure umgewandelt. Rohes Furfurol aus Kleie dargestellt enthält ziemlich viel Metafurfurol beigemischt, während die aus Mahagony- und anderen Hölzern erhaltenen Oele vergleichungsweise arm sind. — Furfurol färbt die Haut stark gelb; berührt man dann den damit gefärbten Theil mit einigen Tropfen Anilin, so verändert sich die Farbe langsam in's Rosenrothe. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Behandeln von Papier, weißer Seide, Leinwand oder Baumwollenzeug in der eben angegebenen Weise. Die rothe Färbung kommt immer erst nach einigen Minuten zum Vorschein, erhält sich dann einige Tage und geht später in's Braungelbe über. Ich betrachte diese Färbung als eine wechselseitige Oxydation; es gelang mir wenigstens nicht, eine dem Furfuramid

ähnliche Verbindung mittelst Anilin oder einiger andern der flüchtigen Alkaloide zu erhalten.

Furfurin-Platinchlorid.

Dr. Fownes, der zuerst diese Verbindung darstellte, bemerkt, daß eine Lösung des salzsauren Furfurins mit einem Ueberschuß von Platinchlorid versetzt, einen, beinahe unlöslichen, hellgelben Niederschlag liefere. Diese Angabe ist richtig genug, wenn man das Doppelsalz durch Vermischen der kalten Lösungen bereitet; — wenn man jedoch das Platinchlorid in eine heiße Lösung des salzsauren Furfurins in schwachem Weingeist gießt, so erhält man dasselbe Salz beim Erkalten der Flüssigkeit in langen hellgelben Nadeln, ähnlich dem pikrinsauren Kali.

- I. 0,4265 Grm. des Salzes auf die eben angegebene Weise dargestellt und im Vacuo getrocknet, gaben 0,089 Pt = 20,86 pC. Pt.
- II. 0,326 Grm. gaben 0,0670 Pt = 20,55 pC. Pt. Die berechnete Quantität für die Formel: $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + H Cl + Pt Cl_2$ ist 20,82 pC. Pt. — Dr. Fownes fand 20,45 pC. Pt. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß beide Salze trotz der Verschiedenheit der Bereitung und ihrer Form identisch sind.

Salpetersaures Furfurin.

Dr. Fownes analysirte salpetersaures Furfurin aus wässriger Lösung krystallisirt. Man erhält es so in langen zugespitzten unregelmäßigen Krystallen. — Aus der alkoholischen Lösung jedoch schießt es in sehr regelmäfsig ausgebildeten rhombischen Prismen an von bedeutender Gröfse und ausnehmendem Glanze. War übrigens der angewendete Weingeist sehr stark, so werden die anfangs vollkommen durchsichtigen Krystalle schnell opak, während die aus schwachem Weingeist erhaltenen ihren Glanz und Durchsichtigkeit erhalten.

0,2905 Grm. des Salzes aus Weingeist krystallisirt und im Vacuo getrocknet gaben 0,580 CO₂ und 0,109 HO.

| | berechnet | | gefunden |
|---|-----------|---|----------|
| C | 54,35 | C | 54,45 |
| H | 3,93 | H | 4,16 |

Die Formel dieses Salzes ist :



Es geht hieraus hervor, daß sowohl das aus Wasser, als das aus schwachem Weingeist krystallisirte Salz nach dem Trocknen im Vacuo die gleiche Zusammensetzung besitzt.

Fucusol.

Es wurde bereits von mehreren Forschern zur Genüge nachgewiesen, daß das Furfurol sich weder durch die Einwirkung der Säuren auf die stärkeartigen, noch auf die zuckerartigen Bestandtheile der Vegetabilien erzeugt. Ebenso wenig tragen Holzfaser oder Kleber und andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Pflanzen zu seiner Bildung bei. Die Quelle von Furfurol muß daher einem anderen, aber ebenfalls sehr allgemein verbreiteten Bestandtheile zugeschrieben werden. Dr. Fownes stellte die Vermuthung auf, daß die Substanz, der das Furfurol seine Entstehung verdankt, die „matière incrustante“ von Payen, d. h. jene Materie sey, mit der die Innenseite der Pflanzenzellen überzogen ist. Diefs ist eine Hypothese, die mir höchst wahrscheinlich scheint, ob man gleich zugeben muß, daß die matière incrustante nicht ein einzelner Körper ist, sondern nach den Angaben von Payen selbst, aus vier verwandten Substanzen besteht, von welchen jedoch nach dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse keine mit irgend einer Sicherheit absolut rein dargestellt werden kann.

Da es mir nun sehr wahrscheinlich schien, daß die matière incrustante in den verschiedenen Klassen der Pflanzen, oder wenigstens in den Hauptabtheilungen wohl analog, aber

nicht identisch seyn würde, wenn man sie einer näheren Untersuchung unterwerfen könnte, so hoffte ich, daß auch die daraus entstehenden Oele nicht immer identisch mit Furfurol, wohl aber sehr analog in ihrer Natur und ihren Eigenschaften sich ausweisen würden. — Meine erste Wahl fiel daher auf die Algen, und da diese Pflanzenklasse sich so sehr von andern kräuterartigen Pflanzen unterscheidet, so hielt ich sie für sehr geeignet zur Prüfung der vorher aufgestellten Hypothese. Eine Quantität der gemeinsten Seealgen, bestehend hauptsächlich aus *Fucus nodosus*, *F. vesiculosus*, *F. serratus* etc. wurde zerschnitten und zugleich mit verdünnter Schwefelsäure in den im Anfange dieser Abhandlung beschriebenen Apparat gebracht. Wie zuvor liefs man hierauf 16 bis 18 Stunden anhaltend Wasserdämpfe durch die Mischung streichen, oder überhaupt so lange, als das Destillat noch beträchtliche Mengen von Oel enthielt. Die saure Flüssigkeit wurde mit Kreide neutralisirt und das Oel auf dieselbe Weise wie das Furfurol abgeschieden. Das rohe Oel von diesen *Fucus*arten, welches ich *Fucusol* nennen will, enthielt immer eine bedeutende Quantität von Aceton, welches man durch Waschen mit Wasser, Destilliren des Oels bei niedriger Temperatur und Trennen des ersten Destillats entfernte. Es verdient daher hier erwähnt zu werden, daß ich das Aceton als beständiges Nebenproduct bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Vegetabilien, und zwar in nicht unbedeutender Menge vorfand. — Das rohe *Fucusol* enthält ebenfalls eine Beimengung von Metafurfurol oder jedenfalls eines ganz ähnlichen Oels, von dem es durch wiederholte Rectification mit Wasser auf dieselbe Weise wie Furfurol zu reinigen ist. Ich erhielt aus diesen Algen blofs etwa den vierten Theil der Oelmenge, die man aus Kleie erhält. — Das durch Stehen mit Chlorcalcium getrocknete und dann rectificirte *Fucusol* besitzt die folgenden Eigenschaften: Es ist im frisch destillirten Zustande farblos, wird aber in wenigen Tagen, hauptsächlich wenn es dem Licht

ausgesetzt ist, gelb und dann braun. Ist es nicht völlig frei von Metafurfurol, so geht die Färbung noch viel schneller vor sich und es erscheint dann schon nach einigen Tagen völlig schwarz. Reines Fucusol läßt sich übrigens in hermetisch verschlossenen Gefäßen für lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren. Sein specifisches Gewicht ist bei $13,5^{\circ}\text{C.} = 1,150$. Ich fand das spec. Gew. von Furfurol bei derselben Temperatur $= 1,1636$. Dr. Fownes giebt das spec. Gew. des letzteren als $1,1648$ bei $15,5^{\circ}\text{C.}$ an. Beim Erhitzen in einer Glasretorte, die einige dünne Kupferstücke enthält, kocht es gleichförmig und constant zwischen 171 und 172°C. — Bei fortgesetztem Kochen färbt sich das Oel braun und bei jeder Destillation verwandelt sich ein Theil davon in ein dunkel schwarzbraunes Harz, welches in der Retorte zurückbleibt. Ich fand den Kochpunkt von Furfurol aus Kleie $= 166^{\circ}\text{C.}$, während die Hrn. Fownes und Cahours denselben zu $162,5^{\circ}\text{C.}$ angeben. Keiner dieser Chemiker hat des Acetons erwähnt, welches sich stets in rohem Furfurol vorfindet. Ob ich nun gleich nicht behaupten will, daß das von jenen Herren untersuchte Oel Aceton enthielt, so wird solches doch nicht ganz unwahrscheinlich, wenn man den von ihnen beobachteten niederen Kochpunkt in Betracht zieht. — Fucusol ist in Geschmack und Geruch dem Furfurol ungemein ähnlich, obgleich der Geruch von Fucusol etwas schwächer und mehr angenehm ist. — Fucusol erfordert 14 Gewichtstheile Wasser zur Lösung bei 13°C. , während Furfurol bei derselben Temperatur 11 Theile erfordert. Fucusol löst sich in 12 Gewichtstheilen concentrirter Ammoniakflüssigkeit bei $13\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$, während Furfurol bei gleicher Temperatur nur 9 Theile von derselben Flüssigkeit erfordert. Die Verschiedenheit dieser beiden Oele in Beziehung auf ihre Löslichkeit ist daher beträchtlich. — Fucusol zeigt ferner viel weniger Stabilität und zerlegt sich leichter als Furfurol. — Mit Salzsäure gemischt färbt sich Fucusol grün und wird durch Stehen schwarzgrün. Salpetersäure erzeugt eine

hellgelbe Färbung, Schwefelsäure eine grünlichbraune. Eine Lösung von kaustischem Kali färbt das Oel anfangs gelb, später ändert sich die Farbe in Dunkelroth. Kalkwasser hat eine ähnliche Wirkung. Enthält jedoch das Fucusol eine Beimischung von Metafurfurol, so erhält man mit den angegebenen Säuren eine schön purpurrothe Färbung. Fucusol färbt die Haut ebenfalls intensiv gelb, und wenn diese gelben Stellen mit Anilin befeuchtet werden, so zeigt sich dieselbe rosenrothe Färbung, welche das Furfurol unter ähnlichen Umständen liefert. Die Analyse des reinen getrockneten Fucusols gab die folgenden Resultate :

- I. 0,2605 Grm. des Oeles gaben 0,594 CO₂ und 0,104 HO.
- II. 0,254 Grm. gaben 0,583 CO₂ und 0,105 HO.
- III. 0,228 „ „ 0,521 CO₂ „ 0,092 HO.

| | berechnet | | gefunden | | |
|------|-----------|--------|----------|--------|---------|
| | | | I. | II. | III. |
| 15 C | 1125 | 62,50 | 62,19 | 62,59 | 62,32 |
| 6 H | 75 | 4,17 | 4,43 | 4,59 | 4,48 |
| 6 O | 600 | 33,33 | 33,38 | 32,82 | 33,20 |
| | 1800 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Aus den Resultaten dieser Analysen ergibt sich daher, dafs die Formel von Fucusol : C₁₅ H₆ O₆ ist und dafs folglich Furfurol und Fucusol isomerische Verbindungen sind.

Fucusamid.

Wenn man Fucusol mit 8 bis 9 Theilen starker Ammoniakflüssigkeit innig mischt, so erhält man nach einigen Stunden eine krystallinische, hellgelbe Masse. Da Fucusol weniger löslich ist in Ammoniak als Furfurol, so ist eine größere Quantität von Ammoniak erforderlich und beide Flüssigkeiten müssen durch öfteres Schütteln innig gemischt werden, im andern Falle geht die Einwirkung hauptsächlich an der Berührungsfläche vor sich und ein Theil des Oels bleibt unverändert. Die gebildete Amidverbindung, die ich Fucusamid nennen will, kann man in

langen fächerartig gruppirten Nadeln erhalten, wenn man sie aus heißem Weingeist krystallisirt, worin sie sehr löslich ist. Fucusamid gleicht dem Ansehen nach vollkommen dem Furfuramid, der erstere Körper ist jedoch viel weniger stabil.

I. 0,413 Grm. des Amids, im Vacuo getrocknet, gaben 1,02 CO₂ und 0,174 HO.

II. 0,332 Grm. gaben 0,809 CO₂ und 0,138 HO.

III. 0,357 „ „ 0,884 CO₂ „ 0,152 HO.

0,402 „ nach der Will'schen Methode verbrannt, gaben 0,655 Platinsalmiak = 10,23 pC. N.

| | berechnet | | gefunden | | |
|------|-----------|--------|----------|--------|---------|
| | | | I. | II. | III. |
| 15 C | 1125 | 67,17 | 67,35 | 66,46 | 67,53 |
| 6 H | 75 | 4,47 | 4,67 | 4,61 | 4,72 |
| 3 O | 300 | 17,91 | 17,75 | 18,70 | 17,52 |
| 1 N | 175 | 10,45 | 10,23 | 10,23 | 10,23 |
| | 1675 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Die Formel von Fucusamid ist daher : C₁₅ H₆ O₃ N, und identisch mit der von Furfuramid.

Thiofucusol.

M. Cahours bemerkte, dafs, wenn man eine weingeistige Lösung von Furfuramid mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt, sich ein weißlicher körniger Niederschlag zu Boden setzt, bestehend aus einer Verbindung, worin die Hälfte des Sauerstoffs im Furfuramid durch Schwefel ersetzt ist. Ich erhielt eine correspondirende Verbindung, indem ich einen Strom von Schwefelwasserstoff durch eine kalte weingeistige Lösung von Fucusamid streichen liefs. Dieselbe kommt in Aussehen und Eigenschaften dem Thiofurfurol ganz gleich.

0,477 Grm. Thiofucusol, im Vacuo getrocknet, gaben 0,929 CO₂ und 0,170 HO.

0,6045 Grm. gaben 1,26 BaO, SO₃ = 28,65 pC. Schwefel

| | berechnet | | gefunden |
|------|-----------|--------|----------|
| 10 C | 750 | 53,58 | 53,12 |
| 4 H | 50 | 3,58 | 3,95 |
| 2 S | 400 | 28,58 | 28,65 |
| 2 O | 200 | 14,26 | 14,28 |
| | 1400 | 100,00 | 100,00. |

Pyrofucusol.

Wenn Thiofurfurol der trockenen Destillation unterworfen wird, so zersetzt es sich unter Bildung einer merkwürdigen Substanz, die den Namen Pyrofurfurol erhalten hat, sie krystallisirt in langen Nadeln und enthält keinen Schwefel. Hrn. Cahours' Formel für dieselbe ist : $C_{18} H_8 O_4$. Thiofucusol liefert bei der Destillation einen analogen Körper, den ich Pyrofucusol heisse. Er krystallisirt ebenfalls in Nadeln und hat wohl dieselbe Zusammensetzung wie Pyrofurfurol, ob ich gleich dies nicht durch die Analyse bestätigen konnte, da mir nur eine sehr geringe Quantität davon zu Gebote stand.

Fucusin.

Wenn man reines Fucusamid (dasselbe muß farblos oder wenigstens nur schwach gelb gefärbt seyn) 20 Minuten oder eine halbe Stunde lang mit mässig starker Soda- oder Kalilauge kocht, so schmilzt das Amid ohne Entwicklung von Ammoniak zu einem schwach braun gefärbten Oele, welches beim Erkalten fest wird. Dasselbe besteht aus einer Salzbase, die ich Fucusin nennen will, gemengt mit einer Quantität eines bräunlichen Harzes. Dieses rohe Fucusin, wenn man es von der Lauge getrennt hat, bleibt selbst bei niedrigen Temperaturen immer ziemlich weich und zeigt nicht die geringste Spur von Krystallisation. Bei der Temperatur von $10^{\circ} C$. ist es außerordentlich zähe und kann in Fäden ausgezogen werden, die denen der halbtrocknen Melasse ähnlich sind. Versucht man das Fucusin durch Kochen

mit Wasser und Filtration von dem Harze zu trennen, so findet man beim Erkalten der Lösung ein gelbliches unkrystallinisches Harz am Boden und an den Seiten des Gefäßes abgesetzt. Diese Methode, womit Furfurin so leicht gereinigt und krystallisirt erhalten werden kann, läßt sich daher für Fucusin durchaus nicht anwenden. Alle Versuche, die ich anstellte, das rohe Fucusin aus Alkohol oder Aether zu krystallisiren, schlugen ebenfalls immer fehl. War das zur Darstellung angewendete Fucusamid von Unreinigkeiten etwas braun gefärbt, so war es nahezu unmöglich, reines Fucusin auf irgend eine Weise daraus zu erhalten. In dieser Beziehung unterscheidet sich daher Fucusin wesentlich von Furfurin, welches letztere selbst im unreinsten Zustande beim Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt und aus dieser kann durch Behandeln mit kochendem Wasser und Krystallisiren mit Zusatz von thierischer Kohle die Base schon nach der zweiten oder dritten Krystallisation in langen, weichen, völlig farblosen Nadeln erhalten werden. Fucusin hingegen, so lange es noch mit harziger Materie gemischt ist, kann nicht krystallisirt erhalten werden und krystallisirt selbst, wenn es vollkommen rein ist, nie so leicht, als die andere analoge Base. — Die Methode, nach welcher es mir gelang, Fucusin zu reinigen, besteht in der Darstellung einiger seiner Salze, welche selbst aus unreinen Lösungen leicht krystallisiren. Das Salz, welches sich für diesen Zweck am besten eignet, ist die salpetersaure Verbindung und seine Darstellung ist wie folgt: Das rohe Fucusin wurde mit einem sehr geringen Ueberschusse von Salpetersäure digerirt, bei einer Temperatur, welche kaum höher als nöthig war, es zu schmelzen. Die Masse wurde beständig umgerührt, um alle Theile vollkommen mit der Säure in Berührung zu bringen. Man ließ nun das Gemenge einige Minuten lang erkalten, bis die harzige Masse fest wurde und goß dann die überstehende Flüssigkeit in eine andere Schale ab, in der sich bald hierauf eine Quantität von harten glänzenden Krystallen

absetzte. Durch wiederholte Digestion der sauren Flüssigkeit, aus der sich das Salz abgesetzt hatte, mit dem rohen Fucusin können neue Quantitäten von Krystallen leicht erhalten werden. Diese werden durch öftere Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt und können zuletzt aus alkoholischen Lösungen in grossen rhombischen Prismen erhalten werden. Durch Auflösen der farblosen Krystalle des reinen Nitrats in Wasser und Sättigen mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak scheidet sich Fucusin langsam aus in kleinen platten, sternförmig vereinigten Krystallen. Löst man reines Fucusin in kochendem Wasser, so wird die Lösung beim Erkalten trübe und nach einigen Stunden scheidet es sich wieder in derselben soeben beschriebenen Form aus. Die Art, in welcher Fucusin krystallisirt, unterscheidet sich auffallend von der des Furfurins, welches letztere sogleich nach dem Erkalten der Lösung in langen weichen Nadeln anschiefst, welche in kurzer Zeit die Flüssigkeit füllen. Das Furfurin lässt sich aus reinem Furfuramid mit wenig Verlust und nur sehr geringen Beimengungen von Harz erhalten, während ich selbst aus dem reinsten Fucusamid kaum mehr als zwei Drittheile des Fucusins extrahiren konnte; der Rückstand hatte sich in ein dunkelgefärbtes zähes Harz umgewandelt. — Die kalte wässerige Lösung von Fucusin ist deutlich alkalisch, und dieß ist noch mehr der Fall mit der weingeistigen Lösung. Fucusin und Furfurin haben beinahe gleiche Löslichkeit in kochendem Wasser. Von kaltem Wasser bei 8° C. erfordert Fucusin 2400 Gewichtstheile, während Furfurin bei derselben Temperatur 4800 oder genau die doppelte Quantität erfordert. Dieß ist ein Grund, warum aus heissen wässerigen Lösungen des Fucusins sich im Vergleich zu Furfurin nur geringe Quantitäten von Krystallen absetzen. Fucusin ist übrigens bedeutend weniger löslich in wässerigem Weingeist, als Furfurin bei gewöhnlicher Temperatur.

I. 0,393 Grm. Fucusin im Vacuo getrocknet gaben 0,97 CO₂ und 0,162 HO.

II. 0,457 Grm. Fucusin gaben, nach Will's Methode verbrannt, 0,75 Platinsalmiak = 10,30 pC. N.

| | berechnet | | gefunden |
|------|-----------|--------|----------|
| 30 C | 2250,0 | 67,17 | 67,30 |
| 12 H | 149,7 | 4,47 | 4,58 |
| 2 N | 350,4 | 10,45 | 10,30 |
| 6 O | 600,0 | 17,91 | 17,82 |
| | 3350 | 100,00 | 100,00. |

Aus den Resultaten dieser Analyse geht hervor, daß Fucusin und Furfurin ebenfalls isomerische Verbindungen sind.

Salpetersaures Fucusin.

Dieses ist eines der Fucusinsalze, welches am besten krystallisirt. Ich habe bereits seine Darstellungs- und Reinigungsweise beschrieben und werde sie daher nicht wiederholen. Aus der heißen wässerigen Lösung schießt es in langen prismatischen, sternförmig vereinigten Krystallen an. Aus Weingeist krystallisirt, bildet es jedoch große rhombische Prismen von großer Regelmäßigkeit und ausgezeichnetem Glanze. Bei Anwendung von starkem Weingeist werden die Krystalle beim Stehen ebenfalls opak, während die aus schwachem Alkohol erhaltenen ihre Durchsichtigkeit erhalten. Unter der Luftpumpe getrocknet, der Analyse unterworfen zeigte dieses Salz dieselbe Zusammensetzung wie das correspondirende salpetersaure Furfurin, nämlich : C₃₀ H₁₂ N₂ O₆, NO₃ + HO.

0,488 Grm. des Salzes gaben 0,972 CO₂ und 0,1875 HO.

| | berechnete Zahlen | gefundene Zahlen |
|---|-------------------|------------------|
| C | 54,30 | 54,32 |
| H | 3,99 | 4,26. |

Erhitzt man das salpetersaure Fucusin im Wasserbade auf 100° C., so färbt es sich schnell und zersetzt sich. Durch die

Gefälligkeit des Herrn Professor W. H. Miller zu Cambridge, die er mir auch hier wie bei früheren Gelegenheiten bewies, wird es mir möglich, genaue Messungen mit den Zeichnungen der Krystalle von salpetersaurem Fucusin und Furfurin hier beizufügen :

Salpetersaures Fucusin.

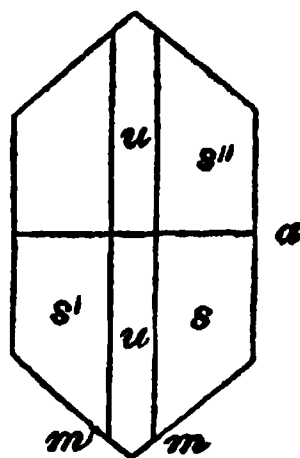
Prismatisch.

Die Symbole der einfachen Formen sind :

a 100, u 011, m 110, s 111.

Die Neigung der Winkel zu den Flächen ist wie folgt :

| | | |
|--------|-----|----|
| u u' | 64° | 0' |
| m a | 47 | 51 |
| m m' | 84 | 18 |
| s a | 68 | 6 |
| s u | 21 | 54 |
| s s' | 43 | 48 |
| s s'' | 60 | 42 |
| s' s'' | 71 | 0 |



Spaltungsfläche a sehr vollkommen; u, s weniger vollkommen.

Salpetersaures Furfurin.

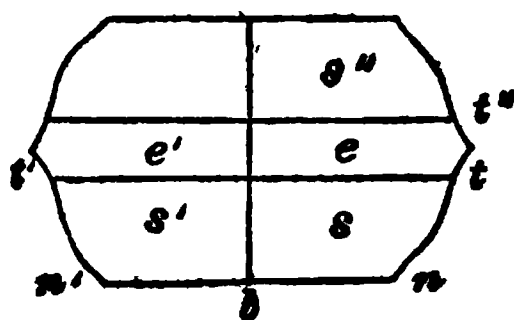
Prismatisch.

Die Symbole der einfachen Formen sind :

a 100, b 010, e 101, t 310, n 320, s 111
a schneidet die Ecke t t''.

Die Neigungswinkel der Flächen sind :

| | | |
|--------|-----|-----|
| c a | 70° | 40' |
| e e' | 38 | 40 |
| n b | 47 | 50 |
| t b | 65 | 40 |
| a b' | 90 | 0 |
| n n | 84 | 20 |
| t t' | 48 | 40 |
| s a | 72 | 8 |
| s s | 35 | 44 |
| s b | 67 | 39 |
| s s'' | 44 | 42 |
| s' s'' | 58 | 44 |



Spaltungsfläche b sehr vollkommen;
a, t weniger vollkommen.

Salzsaures Fucusin.

Salzsaures Fucusin ist ein außerordentlich lösliches Salz, das aus sehr concentrirten Lösungen in kurzen biegsamen Nadeln anschießt.

Fucusin - Platinchlorid.

Setzt man Platinchlorid zu einer kalten wässrigen Lösung von salzsaurem Fucusin, so fällt sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag zu Boden. Wenn man jedoch die Lösungen heiß mischt, und besonders wenn man etwas Weingeist beimischt, so setzt sich das Doppelsalz langsam in breiten vierseitigen Prismen ab. Diese Prismen haben zwei breitere und zwei schmälere Seiten und sind von den Krystallen des Fucusin-Platinsalzes gänzlich verschieden, welche letzteren, wie ich bereits bemerkt habe, in langen dünnen Nadeln, ähnlich denen des pikrinsauren Kali's, erscheinen, wenn man sie aus Weingeist krystallisirt.

0,3733 Grm. des Salzes, im Vacuo getrocknet, gaben 0,518 CO₂ und 0,109 HO.

0,6595 Grm. desgl. gaben 0,650 Platinsalmiak = 0,4085 N.

0,640 Grm. desgl. gaben 0,580 Ag Cl = 0,1434 Cl.

I. 0,416 Grm. des Salzes gaben 0,086 Pt = 20,67 pC.

II. 0,5025 " " " " 0,1035 Pt = 20,58 pC.

III. 0,409 " " " " 0,840 Pt = 20,53 pC.

| | berechnet | | gefunden |
|------|-----------|--------|----------|
| 30 C | 2250,0 | 37,97 | 37,84 |
| 13 H | 162,5 | 2,74 | 3,21 |
| 6 O | 600,0 | 10,12 | 9,70 |
| 2 N | 350,0 | 5,90 | 6,18 |
| 3 Cl | 1329,0 | 22,45 | 22,40 |
| Pt | 1238,5 | 20,82 | 20,67 |
| | 5925,0 | 100,00 | 100,00. |

Die Formel des Platindoppelsalzes ist daher :



Saures oxalsaures Fucusin.

Dieses Salz kann ziemlich leicht dargestellt werden aus rohem Fucusin durch Digeriren desselben mit einem Ueberschusse von Oxalsäure. Die heisse filtrirte Lösung setzt nach dem Erkalten kleine nadelförmige Krystalle ab. Diese sind anfangs gewöhnlich gefärbt, durch wiederholte Krystallisationen und mit Hülfe von thierischer Kohle lassen sie sich aber leicht in farblosen seidenartigen Nadeln erhalten. Sie sind nicht sehr löslich in kaltem Wasser; in kochendem Wasser und in Weingeist lösen sie sich aber leicht. Die Lösungen reagiren deutlich sauer.

0,3155 Grm. des Salzes, im Vacuo getrocknet, gaben 0,664 CO₂ und 0,120 HO.

0,336 Grm. desgl. gaben 0,419 Platinsalmiak.

| | berechnet | gefunden |
|------|-----------|----------|
| 34 C | 57,01 | 57,08 |
| 14 H | 4,06 | 4,22 |
| 2 N | 7,74 | 7,82 |
| 14 O | 31,19 | 30,88 |
| | 100,00 | 100,00. |

Die Formel dieses Salzes ist daher: $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + 2 C_2 O_3 + 2 HO$. Es ist doppelt oxalsaures Fucusin. Das neutrale Salz ist viel löslicher als das saure, beide gleichen übrigens einander sehr im äufsern Ansehen.

Der vollkommene Isomerismus, welcher zwischen Fucusol und Furfurol stattfindet und welcher sich auch auf die Zersetzungsproducte ausdehnt, ist gewifs sehr auffallend, und mancher Chemiker mag daher geneigt seyn, diese Substanzen als identische Körper anzusehen. Ich war in der That lange Zeit ebenfalls dieser Meinung und erst nach genau angestellten vergleichenden Versuchen mit beiden Oelen und hauptsächlich ihren respectiven Basen, gelangte ich zu dem Schlusse, dafs sie blofs sehr analoge, aber nicht identische Verbindungen sind.

Oel aus Moos.

Eine Quantität gewöhnlichen Moores (Sphagnum) wurde in dem früher beschriebenen Apparate auf dieselbe Weise mit Schwefelsäure destillirt. Es lieferte eine beträchtliche Ausbeute an Oel, welches, soweit ich darüber urtheilen kann, mit Fucusol identisch ist. Es bildete mit Ammoniak eine Amidverbindung, welche letztere durch Kochen mit Kalilauge eine ebenso schwierig krystallisirbare Base lieferte und deren Platinsalz dieselben flachen prismatischen Krystalle zeigte, wie die des Fucusinplatinsalzes.

Oel aus Flechten.

Eine gewisse Menge von Cetraria islandica, zusammen mit einigen Species von Usnea, Ramalina etc. wurden ebenfalls auf obige Weise mit Schwefelsäure destillirt. Das erhaltene Oel schien ebenfalls mit Fucusol identisch zu seyn, dem Charakter des Amids, der Base, sowie des Platinsalzes nach zu urtheilen.

Oel aus Farnkraut.

Das sehr häufige Farnkraut *Pteris aquilina* lieferte durch Destillation mit Schwefelsäure ein Oel, wovon man ein Amid und aus diesem eine krystallinische Base erhielt. Letztere krystallisirte ohne Schwierigkeiten in langen biegsamen Nadeln, ganz ähnlich denen des Furfurins. Ich war anfangs geneigt, dieses Oel als identisch mit Furfurol zu betrachten, da jedoch das Platindoppelsalz der Base nicht in derselben Form krystallisirt wie das correspondirende Furfurinsalz, sondern in flachen prismatischen Krystallen, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß dasselbe verschieden ist sowohl von Fucusol als von Furfurol.

Die Resultate der vorhergehenden Untersuchung, ob ich gleich zugebe, daß sie sehr unvollkommen sind, scheinen mir interessante botanische Beziehungen anzudeuten. Es scheint wenigstens soviel daraus hervorzugehen, daß die matière incrustante oder ein ähnlicher Stoff derselbe in allen phanerogamischen Pflanzen ist, indem es durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure ein identisches Product, d. h. Furfurol, liefert. — Die matière incrustante in den Fucusarten hingegen scheint, — wenn auch ganz analog, doch nicht identisch zu seyn mit dem correspondirenden Stoffe in phanerogamischen Pflanzen, insofern sie Fucusol anstatt Furfurol liefert. Dasselbe ist wohl der Fall mit der matière incrustante der Moose und Flechten, die beide in ihrer Structur den Algen viel näher kommen, als den phanerogamischen Gewächsen. Es läßt sich daher annehmen, daß Moose und Flechten Fucusol, oder jedenfalls ein ganz ähnliches Oel, jedoch kein Furfurol, liefern; Farren im Gegentheil, die durch ihre mehr holzartige Structur etc. von Moosen, Algen und Flechten ziemlich entfernt stehen und den phanerogamischen Pflanzen näher kommen, geben wohl ein Oel, welches in seinen Eigenschaften zwischen Furfurol und Fucusol zu stehen käme.

Untersuchungen über Anisol und Phenetol; von *August Cahours* *).

In einer Abhandlung über Anisöl und die Anisyssäure **) habe ich gezeigt, daß dieser letzte Körper bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure, welche mit Baryt verbunden bleibt und einen dem Phenol homologen Körper sich spaltet, welchem ich den Namen *Anisol* beigelegt habe.

In derselben Abhandlung habe ich hinsichtlich des der Anisyssäure metameren salicylsauren Methyloxyds nachgewiesen, daß diese von der Anisyssäure durch viele Reactionen verschiedene Verbindung, welche namentlich durch ihre Spaltung in Salicyssäure und Holzgeist unter dem Einfluß einer kochenden Lösung von Kalihydrat characterisirt ist, mit überschüssigem Baryt destillirt gleichfalls Anisol liefert, welches mit dem aus Anisyssäure dargestellten identisch ist. Ich habe mit der größten Sorgfalt die Eigenschaften dieser beiden Substanzen verglichen, so die Dichtigkeit, den Siedepunct, die Einwirkung verschiedener Reagentien, ohne den geringsten Unterschied auffinden zu können. Das Anisol zeigt folgende Eigenschaften, welches auch die Quelle seyn möge, aus welcher es erhalten wurde.

Es ist eine farblose, sehr durchsichtige Flüssigkeit, von ziemlich angenehmem, aromatischem Geruch, spec. Gewicht 0,991 bei 15°, Siedepunct 152°. In seinem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure löst es sich vollständig auf, unter Erzeugung einer in Wasser löslichen Verbindung; durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt erhält man eine Verbindung, welche sich beim Abdampfen in weißen, sehr glänzenden Schüppchen ausscheidet. Statt des Schwefel-

*) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXVII, p. 439.

**) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. X, p. 327.

säurehydrats kann man auch rauchende Schwefelsäure anwenden und man erhält dieselbe Verbindung; wird aber letztere Säure im Ueberschuß angewendet, so fällt Wasser aus der sauren Flüssigkeit krystallinische Flocken, die sich in Alkohol lösen und daraus durch Abdampfen in feinen Nadeln wieder erhalten werden.

Chlor und Brom bilden, indem sie auf Anisol einwirken, schön krystallisirende Substitutionsproducte. Rauchende Salpetersäure erzeugt in Berührung mit Anisol, je nach dem Verhältniß der angewandten Substanzen, drei verschiedene Producte. Nimmt man wenig Salpetersäure und vermeidet eine Temperaturerhöhung, so entsteht eine Flüssigkeit, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff des Anisols durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten ist. Behandelt man Anisol mit einem Ueberschuß von rauchender Salpetersäure und kocht einige Minuten lang, so scheidet hinzugesetztes Wasser eine gelbe Flüssigkeit ab, welche bald zu einer bernsteingelben, in kochendem Alkohol leicht löslichen Masse geseht, die aus den Lösungen in langen, gelblichen Nadeln sich abscheidet: es ist dießs *Binitranisol*. Diese Verbindung wird auch aus der Anisylsäure durch Behandlung mit ihrem dreifachen Gewicht an rauchender Salpetersäure bei 90 bis 100° erhalten; in diesem Falle ist das Binitranisol von einer in schönen goldgelben und glänzenden Schüppchen krystallisirenden Säure begleitet, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Die Eigenschaften des Binitranisols, sowie die des Trinitranisols, sind schon früher beschrieben worden *).

Nitranisol. Man stellt diese Verbindung leicht dar, indem man zu Anisol rauchende Salpetersäure allmählig bringt und das Gefäß in zerstoßenem Eis abkühlt. Man erhält eine schwärzlich-blaue Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles, welche man durch Abwaschen mit schwach alkalischem Wasser reinigt

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 236.

und nach Digestion mit Chlorcalciumstücken destillirt. Anfangs geht unverändertes Anisol über, sobald der Siedepunct auf 260° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und sammelt das jetzt übergehende Nitranisol.

So bereitet stellt das Nitranisol eine bernsteingelbe, durchsichtige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Es siedet zwischen 262 und 264° und besitzt einen aromatischen, dem der bitteren Mandeln etwas ähnlichen Geruch. Eine wässrige Kalilösung hat selbst in der Wärme keine Einwirkung auf dasselbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelindem Erwärmen auf und ein Zusatz von Wasser scheidet es aus der Lösung wieder unverändert ab.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es allmählig in Binitranisol und Trinitranisol.

Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird es rasch angegriffen, es scheidet sich Schwefel ab und der Alkohol behält eine neue organische Base in Lösung, welche von Toluidin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff verschieden ist.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{14} \frac{H_7}{NO_4} \left\{ O_2 \right.$; sie gab:

| | Aeq. | berechnet | gefunden |
|-------------|------|---------------|----------|
| Kohlenstoff | 14 | 54,90 | 55,19 |
| Wasserstoff | 7 | 4,57 | 4,84 |
| Stickstoff | 1 | 9,14 | 9,29 |
| Sauerstoff | 6 | 31,39 | „ |
| | | <hr/> 100,00. | |

Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitranisol.

Anisidin. Die alkoholische Lösung des Nitranisols wird durch Schwefelammonium zersetzt, die Lösung in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ ihres Volums verdampft und mit einem kleinen Ueberschuß von Salzsäure versetzt, worauf man etwas Wasser zusetzt und den ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Das braun-

gelbe Filtrat scheidet bei allmählichem Verdampfen das salzsaure Salz der neuen Base in Nadeln ab, die man zwischen Fließpapier trocknet und in einer Retorte mit concentrirter Kalilauge destillirt. Die entweichenden Wasserdämpfe nehmen ein Oel mit, welches beim Erkalten fest wird. Diese Krystalle gaben nach dem Abtropfen und Trocknen bei der Analyse die Zusammensetzung :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|-----------|---------|----------|
| C ₁₄ | 84 | 68,29 | 67,85 |
| H ₉ | 9 | 7,32 | 7,15 |
| N | 14 | 11,38 | „ |
| O ₂ | 16 | 13,01 | „ |
| | 123 | 100,00. | |

Mit Salzsäure bildet diese Base ein in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz. Gießt man eine concentrirte, warme Lösung dieses Salzes in eine gleichfalls concentrirte Lösung von Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln des Doppelsalzes ab. Auch mit Oxalsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet diese Base krystallisirbare Salze.

Die Schwierigkeit der Darstellung des Nitranisols, welche die Verwendung einer ziemlich grossen Menge von Anisol zur Gewinnung ziemlich kleiner Mengen des Products nöthig macht, hat mich gehindert, das Anisidin in gröfserer Menge darzustellen. Das Anisidin enthält 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das Toluidin.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Binitranisol.

Nitranisidin. Da Binitrobenzol und Cumol durch Schwefelammonium leicht in nitrirte Alkaloïde übergeführt werden, so unterwarf ich Binitranisol, welches man in reinem Zustande leicht in grofser Menge erhalten kann, der Einwirkung desselben Mittels. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Binitranisol mit Schwefelammonium, so wird es rasch unter Abscheidung von Schwefel angegriffen und der Alkohol hält eine Substanz in Lösung, welche die Säuren vollkommen sättigt und mit ihnen

krystallisirbare Salze bildet. Um diese Base darzustellen, verdampft man die Lösung in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{2}$ ihres Volums, versetzt sie mit einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure, kocht und filtrirt. Auf Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat scheidet sich ein röthlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus. Derselbe wird mit Wasser auf dem Filter abgewaschen, getrocknet und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus er beim Erkalten zum grossen Theil sich abscheidet.

Die hierdurch erhaltene neue Base krystallisirt in langen, granatrothen Nadeln von grossem Glanz. In kaltem Wasser unlöslich, wird sie in kochendem Wasser in ziemlich bedeutender Menge gelöst, so dafs die Lösung beim Erkalten geseht. In kochendem Alkohol löst sie sich leicht, Aether löst sie, besonders in der Wärme, leicht auf. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich die Base beim freiwilligen Verdunsten in der Form langer, orangerothener Nadeln ab. Mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure bildet die Base schön krystallisirte Salze. Das schwefelsaure Salz ist in reinem Zustande ganz farblos. Brom greift sie mit Heftigkeit an und es entsteht eine harzartige Substanz, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Bei der Analyse gab diese Substanz :

| | berechnet | | gefunden | | |
|-----------------|-----------|--------|----------|-------|-------|
| C ₁₄ | 84 | 50,00 | 50,16 | 49,91 | 49,79 |
| H ₈ | 8 | 4,76 | 4,89 | 4,85 | 4,81 |
| N ₂ | 28 | 16,67 | 16,52 | 16,59 | „ |
| O ₆ | 48 | 28,57 | „ | „ | „ |
| | 168 | 100,00 | | | |

Bei gelindem Erwärmen schmilzt diese Substanz und erstarrt beim Erkalten wieder zu strahlenförmig gruppirten, feinen und langen Nadeln; bei etwas stärkerem, allmähligem Erhitzen stösst

sie gelbe Dämpfe aus, welche an die kälteren Theile des Gefäßes sich in Form feiner Nadeln von derselben Farbe ansetzen.

Rauchende Salpetersäure greift, besonders in der Wärme, das Nitranisidin lebhaft an; rothe Dämpfe entweichen in bedeutender Menge und man erhält eine zähe, in Säuren nicht mehr lösliche Substanz, welche durch Alkalien tief braun gefärbt wird.

Das *salzsaure Nitranisidin* wird leicht durch Auflösen der Base in kochender Salzsäure, bei langsamem Abkühlen erhalten. Es scheidet sich hierbei bald in schwach braun gefärbten Nadeln ab, die man zwischen Filtrirpapier preßt, wodurch die braune Substanz größtentheils entfernt wird. Durch ein- oder zweimalige Krystallisation erhält man eine fast farblose Substanz in der Form schöner, prismatischer Nadeln. In kochendem Wasser löst sie sich leicht auf, wenig in der Kälte. Die Analyse dieses Salzes ergab :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|-----------|---------|----------|
| C ₁₄ | 84,0 | 41,07 | 40,89 |
| H ₆ | 9,0 | 4,40 | 4,47 |
| N ₂ | 28,0 | 13,69 | 13,56 |
| Cl | 35,5 | 17,36 | 17,50 |
| O ₆ | 48,0 | 23,48 | „ |
| | 204,5 | 100,00. | |

Das *bromwasserstoffsäure Nitranisidin* wird wie das vorhergehende Salz dargestellt. Es krystallisirt, nach sorgfältiger Reinigung, gleichfalls in fast farblosen Nadeln. Eine Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts, sowie eine Brombestimmung, führten zur Formel : C₁₄ H₆ N₂ O₆, H Br.

Das *Platindoppelsalz* erhält man durch Eingießen einer warmen und concentrirten Lösung vom Platinchlorid in eine ebenso concentrirte und warme Lösung der salzsauren Base. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das Doppelsalz in orangebraunen Nadeln ab. Die Zusammensetzung desselben ist:

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|-----------|-------|----------|
| C ₁₄ | 84,0 | 22,45 | 22,34 |
| H ₉ | 9,0 | 2,41 | 2,61 |
| Cl ₃ | 106,5 | 28,46 | „ |
| Pt | 98,7 | 26,37 | 26,25 |
| N ₂ | 28,0 | 7,48 | „ |
| O ₆ | 48,0 | 12,83 | „ |
| | 374,2 | | 100,00. |

Das schwefelsaure Nitranisidin wird durch Auflösen der Base in einer warmen, mit ihrem 2½-fachen Volum von Wasser versetzten Schwefelsäure erhalten. Die ungereinigte Base giebt eine schwärzlichbraun gefärbte Lösung, die gereinigte Base eine kaum gefärbte; in allen Fällen erhält man das schwefelsaure Salz farblos und vollkommen rein, wenn man die Lösung im Wasserbad bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdampft. Beim Abkühlen scheidet sich das schwefelsaure Salz als strahlige, tief braun gefärbte Masse aus, die man durch Pressen zwischen Papier fast ganz von färbender Substanz befreit. Eine abermalige Krystallisation im leeren Raum giebt ein vollkommen reines Product. Das auf diese Weise dargestellte schwefelsaure Salz stellt weiche, seideglänzende Nadeln dar, die sich strahlenförmig gruppieren. Es löst sich leicht in Wasser, besonders wenn dieses schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist. Die Zusammensetzung desselben ist :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-----------|-------|----------|-------|
| C ₁₄ | 84 | 38,71 | 38,94 | 38,60 |
| H ₉ | 9 | 4,14 | 4,29 | 4,24 |
| N ₂ | 28 | 12,90 | 12,63 | „ |
| S | 16 | 7,37 | „ | „ |
| O ₁₀ | 80 | 36,88 | „ | „ |
| | 217 | | 100,00. | |

Das salpetersaure Nitranisidin erhält man durch Sättigen der Base mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., die mit ihrem

gleichen Volum Wasser verdünnt ist, wobei man gelinde erwärmt. Da dieses Salz in der Wärme weit leichter löslich ist als in der Kälte, so scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig in bräunlichen Nadeln ab. Um es vollkommen rein zu erhalten, preßt man es zwischen Fließpapier und löst es hierauf bis zur Sättigung in warmem Wasser, welches mit Salpetersäure schwach angesäuert ist. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich prismatische Nadeln ab, welche eine ziemlich bedeutende Gröfse erreichen können. Die Zusammensetzung des Salzes ist :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| C ₁₄ | 84 | 36,37 | 36,44 | 36,42 |
| H ₉ | 9 | 3,89 | 3,84 | 3,80 |
| N ₃ | 42 | 18,18 | 18,05 | „ |
| O ₁₁ | 96 | 41,56 | „ | „ |
| | 231 | 100,00. | | |

Nitrobenzanisidin. Läßt man Krystalle von Nitranisidin in Chlorbenzoyl fallen, so entsteht in der Kälte keine Einwirkung; erhöht man aber allmählig die Temperatur, so zeigt sich bald eine ziemlich lebhafte Reaction, in welcher Salzsäure frei wird und eine dem Benzamid oder Benzanilid ähnliche Verbindung entsteht. Um dieses Product in reinem Zustande zu erhalten, behandelt man die durch die vorhergehende Reaction fest gewordene Masse nacheinander mit reinem Wasser, mit Salzsäure und mit alkalischer Flüssigkeit; hierdurch wird Nitranisidin und Benzoësäure entfernt, welche sonst die Substanz verunreinigen könnten. Nach wiederholtem Auswaschen mit reinem Wasser löst man den Rückstand vollständig in kochendem Alkohol auf; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Nitrobenzanisidin fast vollständig ab.

Das so dargestellte Product stellt kleine, blondgefärbte Nadeln dar. In kaltem oder warmem Wasser ist es ganz unlöslich und in Alkohol löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum. Kochender Alkohol löst es ziemlich reichlich und scheidet

es beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln ab. Aether löst es in kleiner Menge, selbst beim Kochen, und scheidet es beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab. Bei gelindem Erwärmen schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Mitwirkung einer gelinden Wärme, indem sie sich tief braunroth färbt. Die Zusammensetzung desselben ist :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| C ₁₁ | 168 | 61,76 | 61,55 | 61,52 |
| H ₁₁ | 12 | 4,41 | 4,53 | 4,62 |
| N ₂ | 28 | 10,29 | 10,09 | „ |
| O ₂ | 64 | 23,54 | „ | „ |
| | 272 | 100,00. | | |

Nitrocinnanisidin. Diese Verbindung wird in gleicher Weise wie die vorhergehende erhalten, wenn man Chlorbenzoyl durch Chlorcinnamyl ersetzt. Man reinigt es nach demselben Verfahren. Dieser in kaltem Alkohol wenig lösliche Körper wird von kochendem Alkohol leicht aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in kleinen gelblichen Nadeln aus. Die Zusammensetzung desselben ist :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|-----------|---------|----------|
| C ₁₁ | 192 | 64,43 | 64,52 |
| H ₁₄ | 14 | 4,69 | 4,82 |
| N ₂ | 28 | 9,39 | „ |
| O ₂ | 64 | 21,49 | „ |
| | 298 | 100,00. | |

Chlorcumyl und Chloranisyl geben beim Zusammenbringen mit Nitranisidin analoge Producte.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Trinitranisol.

Binitranisidin. Wenn man bei gelinder Wärme Trinitranisol mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung digerirt, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Farbe an, die bald tief braun wird und nach einiger Zeit geseht dieselbe zu einer Masse. Wenn

man keine Einwirkung mehr bemerkt, erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen und verdampft sie auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volums : hierauf versetzt man sie mit überschüssiger Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, kocht und filtrirt. Das klare, bräunlich gefärbte Filtrat trübt sich auf Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium und läßt tiefroth gefärbte Flocken fallen, welche ein neues Alkaloid darstellen.

Wenn man diesen Körper mit Wasser wiederholt abwäscht, hierauf entweder im leeren Raum oder im Wasserbad trocknet, so besitzt er folgende Eigenschaften : es ist ein Pulver von bald lebhaft rother, bald violettrother Farbe, je nach der Concentration der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde; dasselbe zeigt keine Spuren von Krystallisation. Wasser löst in der Kälte nur Spuren davon, bei der Kochhitze nimmt es eine kleine Menge auf und färbt sich orangengelb. Kalter Alkohol löst nur wenig davon; in der Wärme nimmt er aber eine reichliche Menge auf und scheidet bei allmähligem Erkalten dunkel violette Nadeln ab, die den Zinnoberkrystallen ähnlich sind. Es schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur und bildet beim Erkalten eine strahlenförmig krystallisirte Masse von schwärzlich-violetter Farbe, ähnlich dem Zinnober.

Diese Base bildet mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösliche und krystallisirbare Salze, wenn man die Säure im Ueberschuß anwendet; Wasser zersetzt diese Verbindungen und scheidet die Base ab.

Rauchende Salpetersäure greift die Base beim Kochen lebhaft an und verwandelt sie in eine gelblichbraune, harzartige Substanz, die sich in Kali mit intensiv brauner Farbe löst.

Die Zusammensetzung der Base ist :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-------------|-------|----------|-------|
| C ₁₄ | 84 | 39,43 | 39,30 | 39,22 |
| H ₇ | 7 | 3,28 | 3,33 | 3,37 |
| N ₃ | 42 | 19,71 | 19,43 | „ |
| O ₁₀ | 80 | 37,58 | „ | „ |
| | 213 100,00. | | | |

Chrysanissäure. Behandelt man Anisylsäure oder Nitranisylsäure mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich, je nach der Dauer der Reaction und dem Verhältniß der angewandten Substanzen, Binitranisol oder Trinitranisol; ausserdem aber entstehen häufig reichliche Mengen einer Säure, welche aus alkoholischen Lösungen beim Erkalten in prächtig goldgelben, rhombischen Blättchen krystallisirt.

Diese Säure, welche ich *Chrysanissäure* nenne, besitzt eine merkwürdige Zusammensetzung; sie ist nämlich dem Trinitranisol isomer und daher eine der Pikrinsäure homologe Säure.

Um die Säure mit Leichtigkeit und in ansehnlicher Menge zu erhalten, verfährt man in folgender Weise: Man kocht gelinde, eine halbe bis dreiviertel Stunden hindurch, gut getrocknete Anisylsäure mit rauchender Salpetersäure, worauf man das Feuer entfernt und die saure, etwas dicke Flüssigkeit mit ihrem fünfzehn- bis zwanzigfachen Volum Wasser übergießt. Hierbei scheidet sich sogleich ein gelbes Oel ab, welches bald mit derselben Farbe fest wird. Die feste Masse ist ein Gemenge von Chrysanissäure und je nach der Dauer der Reaction von Bi- oder Trinitranisol. Da erstere Substanz sich in Ammoniak leicht löst, während die beiden anderen darin vollkommen unlöslich sind, so kann man sich dieses Mittels zur Trennung bedienen. Man bringt daher die gepulverte Mischung auf ein Filter und gießt Ammoniak darauf, welches mit seinem drei- bis vierfachen Volum Wasser vermischt wurde, so lange dieses noch etwas auszieht. Die vereinigten Waschwasser werden auf ein Drittel ihres Volums eingeeengt; beim Erkalten sieht man bald eine große Menge

brauner Nadeln von chrysanissaurem Ammoniak sich abscheiden. Dieses Salz löst man in Wasser auf und versetzt die Lösung mit verdünnter Salpetersäure; es scheiden sich gelbe Flocken ab, die man auf dem Filter wiederholt mit Wasser auswäscht, hierauf zuerst auf einer porösen Unterlage und endlich durch Pressen zwischen Fließpapier trocknet. In Alkohol ist die Substanz in der Wärme ziemlich leicht löslich und da kalter Alkohol nur wenig gelöst behält, so scheiden sich beim Abkühlen der heißen Lösung allmählig prächtig goldgelbe, kleine Schüppchen ab, die man auf Fließpapier in trockner Luft trocknet. In Wasser ist die Chrysanissäure in der Kälte nicht merklich löslich, in der Wärme wird eine kleine Menge davon aufgenommen und beim Erkalten in Krystallen abgeschieden. Auch Aether löst die Säure auf, besonders in der Wärme und beim Verdunsten hinterbleiben besonders glänzende, gelbe Blättchen. Die Säure schmilzt bei gelindem Erwärmen und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen stößt sie gelbe Dämpfe aus, die sich an die kälteren Theile der Retorte als sehr glänzende, gelbe Schüppchen absetzen. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird die Chrysanissäure in Pikrinsäure verwandelt. Beim Kochen mit Chlorkalklösung liefert die Säure viel Chlorpikrin.

Mit der zur Sättigung nothwendigen Menge von Kali zusammengebracht bildet sie ein sehr lösliches Salz; ein Ueberschuß an Kali zersetzt sie und erzeugt eine braune Substanz.

Die Zusammensetzung der Chrysanissäure ist :

| | berechnet | | gefunden | | |
|-----------------|-------------------|-------|----------|-------|-------|
| C ₁₄ | 84 | 34,57 | 34,47 | 34,54 | 34,60 |
| H ₅ | 5 | 2,06 | 2,02 | 1,92 | 2,07 |
| N ₃ | 42 | 17,28 | 17,36 | 17,63 | 17,45 |
| O ₁₄ | 112 | 46,09 | " | " | " |
| | <hr/> 243 100,00. | | | | |

Diese Säure ist daher dem Trinitranisol isomer und kann als methylierte Pikrinsäure betrachtet werden :



Chrysanissaures Ammoniak. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Chrysanissäure in überschüssigem verdünntem Ammoniak und Einengen im Wasserbad; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich bei hinreichender Concentration das Salz in kleinen braunen Nadeln ab, die nach dem Trocknen viel Glanz besitzen. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung werden schönere Krystalle erhalten.

Die Zusammensetzung des Salzes ist :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|-----------|--------|----------|
| C ₁₄ | 84 | 32,32 | 32,72 |
| H ₅ | 8 | 3,08 | 3,14 |
| N ₃ | 56 | 21,54 | 21,29 |
| O ₁₄ | 112 | 43,06 | " |
| | 260 | 100,00 | |

Eine Lösung von chrysanissaurem Ammoniak giebt mit den Metalllösungen folgende Reactionen : Mit Kupferoxydlösung einen gelblich-grünen gallertartigen Niederschlag; mit Eisenoxydsalzen einen hellgelben, mit Zinkoxyd einen hellgelben Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid entsteht in der verdünnten Lösung sogleich kein Niederschlag; die concentrirte Lösung giebt röthlich-gelbe Flocken. Essigsaures Bleioxyd fällt reichliche, schön chromgelbe Flocken; salpetersaures Silberoxyd schön gelbe Flocken, salpetersaures Kobaltoxyd giebt einen gallertartigen, grünlich-gelben Niederschlag.

Chrysanissaures Silberoxyd. Durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet es schön gelbe Flocken, welche man auf dem Filter mit Wasser auswäscht und im leeren Raum trocknet.

Die Analyse ergab :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| C ₁₄ | 84 | 24,00 | 24,11 | 23,83 |
| H ₄ | 4 | 1,14 | 1,19 | 1,22 |
| Ag | 108 | 30,85 | 30,90 | „ |
| N ₃ | 42 | 12,00 | „ | „ |
| O ₁₄ | 112 | 32,01 | „ | „ |
| | 350 | 100,00. | | |

Chrysanisäther. Man erhält diese Verbindung durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Chrysanissäure in Alkohol mit trockenem Salzsäuregas, worauf man zum Sieden erwärmt, einige Zeit darin erhält und endlich Wasser zusetzt. Es scheidet sich hierbei ein voluminöser Niederschlag ab, welchen man auf ein Filter bringt, mit ammoniakhaltigem Wasser zur Entfernung beigemengter Chrysanissäure, zuletzt mit reinem Wasser auswäscht, trocknet und in kochendem Alkohol löst, woraus beim Erkalten tief goldgelb gefärbte, durchsichtige Schüppchen sich abscheiden. Aether löst sie in der Wärme auf und hinterläßt beim Verdampfen kleine glänzende Blättchen. Sie schmelzen bei etwa 100° C. Die Analyse derselben ergab :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| C ₁₈ | 108 | 39,85 | 39,70 | 39,59 |
| H ₉ | 9 | 3,32 | 3,27 | 3,39 |
| N ₃ | 42 | 15,49 | 15,27 | „ |
| O ₁₄ | 112 | 41,34 | „ | „ |
| | 271 | 100,00. | | |

Sulfanisolid. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenes Anisol, so werden sie absorbiert und die Flüssigkeit verdickt sich allmählig. Bringt man hierauf Wasser hinzu, so werden drei Producte abgeschieden, nämlich: unverändertes Anisol, das auf der Oberfläche schwimmt, Sulfanisolsäure, welche gelöst bleibt und eine auf dem Boden des Gefäßes in feinen Nadeln sich absetzende Substanz; dieß

ist das *Sulfanisolid*. Um es rein zu erhalten, nimmt man das unangegriffene Anisol mit der Pipette ab, gießt die saure Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht die Nadeln wiederholt mit Wasser ab. Sie werden hierauf getrocknet und in Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in reinem Zustande abscheiden.

Das hierdurch erhaltene Sulfanisolid stellt feine Nadeln von Silberglanz dar. In Wasser unlöslich, wird es von Alkohol und Aether leicht aufgenommen und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen abgeschieden. Bei gelindem Erwärmen schmilzt es, in höherer Temperatur sublimirt es. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfanisolsäure auf. Die Zusammensetzung desselben ist :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-------------------|-------|----------|-------|
| C ₁₄ | 84 | 60,42 | 60,29 | 60,16 |
| H ₇ | 7 | 5,03 | 5,20 | 5,12 |
| S | 16 | 11,51 | " | " |
| O ₄ | 32 | 23,04 | " | " |
| | <hr/> 139 100,00. | | | |

Bichlorsalicyläther. Bei meiner Untersuchung des salicylsauren Aethyloxyds und Methyloxyds habe ich gezeigt, daß man durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf letzteren Körper ein prächtig krystallisirtes Product erhält, das durch Substitution von 2 Aeq. Brom für 2 Aeq. Wasserstoff aus demselben entstanden ist. Ich habe die entsprechende gechlorte Verbindung durch Einleiten eines Chlorstroms in Salicyläther, welcher im Wasserbad erwärmt wurde, erhalten : gegen das Ende der Einwirkung gesteht die Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Auspressen zwischen Fließpapier und ein- oder zweimalige Krystallisation aus Alkohol. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-------------------|-------|----------|-------|
| C ₁₁ | 108 | 45,95 | 45,65 | 45,79 |
| H ₈ | 8 | 3,41 | 3,36 | 3,52 |
| Cl ₂ | 61 | 30,21 | 30,41 | „ |
| O ₆ | 48 | 20,43 | „ | „ |
| | <hr/> 235 100,00. | | | |

Binitrosalicyläther. Ich habe früher nachgewiesen, daß durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Salicylsäure und absolutem Alkohol, der dem salicylsauren Methyloxyd sehr ähnliche Salicyläther erhalten wird. So entstehen durch Einwirkung von Chlor und Brom auf letzteren verschiedene Producte, welche den auf gleiche Weise aus der Methylverbindung erhaltenen isomorph sind. Auch die rauchende Salpetersäure liefert ein in langen biegsamen Nadeln krystallisirendes Product, welches dem anilsauren Methyloxyd isomorph ist; es ist dieß der Aniläther. Wendet man statt Salpetersäure ein Gemenge von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure an, so erhält man einen in kochendem Alkohol löslichen Körper, welcher sich beim Erkalten in schönen, blaßgelb gefärbten Schüppchen abscheidet; dem Aussehen nach könnte man ihn mit binitrosalicylsaurem Methyloxyd verwechseln. Dieß ist der Aether der Binitrosalicylsäure, wie folgende Analysen zeigen :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-------------------|-------|----------|-------|
| C ₁₁ | 108 | 42,19 | 42,28 | 42,33 |
| H ₈ | 8 | 3,12 | 3,22 | 3,16 |
| N ₂ | 28 | 10,94 | 10,70 | „ |
| O ₁₄ | 112 | 43,75 | „ | „ |
| | <hr/> 156 100,00. | | | |

Der Binitrosalicyläther vereinigt sich mit den Alkalien zu löslichen und krystallisirbaren Verbindungen. Kocht man ihn einige Minuten lang mit kaustischem Kali, so zersetzt er sich und liefert wieder Alkohol und binitrosalicylsaures Kali.

Einwirkung der wasserfreien Alkalien auf den Salicyläther.

Phenetol. Ich habe angegeben, daß der Salicyläther gerade so wie das salicylsaure Methyloxyd in bestimmten Verhältnissen krystallisirbare Verbindungen eingeht. Unterwirft man die vollkommen getrocknete Barytverbindung dieses Körpers der trocknen Destillation, so bleibt ein Rückstand von kohlensaurem Baryt, während eine klare, farblose, ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit übergeht, die ich Phenetol *) nenne.

Man reinigt die Substanz durch wiederholtes Waschen mit warmem, alkalisch gemachten Wasser, behandelt sie mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt sie. Das so dargestellte Phenetol besitzt folgende Eigenschaften: es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und von angenehmem, aromatischem Geruch ist. Es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, nicht in Wasser; durch Kalilösung erleidet es weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer gepaarten Säure auf, welche mit Baryt ein lösliches und krystallisirendes Salz liefert. Von rauchender Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen; bei wenig Säure erhält man ein bräunlich-roth gefärbtes Oel; durch abermaliges Kochen mit frischer Salpetersäure entsteht ein gelber Körper, welcher mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst sich beim Verdampfen in gelblichen, dem Binitranisol ähnlichen Nadeln abscheidet.

Chlor und Brom bilden mit dieser Substanz krystallisirbare Producte, welche ich aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht habe.

Die Analyse des Phenetols ergab die Zusammensetzung :

*) Durch dieselbe Reaction hat kürzlich Baly den nämlichen Körper erhalten und in diesen Annalen Bd. LXX, S. 269 unter dem Namen Salithol beschrieben. d. R.

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-----------|--------|----------|---------|
| C ₁₆ | 96 | 78,68 | 78,48 | 78,72 |
| H ₁₀ | 10 | 8,18 | 8,29 | 8,22 |
| O ₂ | 16 | 13,14 | 13,23 | 13,06 |
| | 122 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Es ist dies demnach eine dem Anisol homologe Verbindung:



Ebenso wie ich zu der Annahme geführt wurde, daß Anisol phenylsaures Methyloxyd sey, könnte man das Phenetol als phenylsaures Aethyloxyd betrachten. In ihrem Siedepunct zeigen sie denselben Unterschied, wie zwei entsprechende Aethyl- und Methylverbindungen. Das Anisol siedet bei 152°, das Phenetol bei 172°.

Binitrophenetol. Gießt man auf Phenetol rauchende Salpetersäure, so findet eine lebhafte Einwirkung statt und die Mischung erwärmt sich stark. Hat man ein, dem des Phenetols gleiches, Volum von Salpetersäure hinzugebracht, so verdünnt man die röthliche Flüssigkeit mit Wasser, wobei sich ein braunes Oel auf dem Boden des Gefäßes abscheidet. Versucht man nach dem Abwaschen des Oels mit alkalischer Flüssigkeit und später mit reinem Wasser; dasselbe zu destilliren, so bemerkt man, daß es keinen constanten Siedepunct zeigt; die ersten Portionen des Destillats sind ferner leichtflüssig, während die späteren beim Erkalten fest werden.

Da ich das Phenetol nur in ziemlich kleiner Menge darstellen konnte, so mußte ich auf die Reindarstellung der flüssigen Verbindung, welche wahrscheinlich Nitrophenetol ist, verzichten, und ich habe meine Aufmerksamkeit nur auf die feste Verbindung gerichtet, welche sich leichter gewinnen läßt.

Zur Darstellung dieser Substanz behandelt man Phenetol mit seinem gleichen Volum rauchender Salpetersäure, welche letztere man in kleinen Portionen zusetzt und läßt hierauf einige Minuten

kochen. Die saure Flüssigkeit, welche anfangs eine tief orangebraune Farbe besitzt, nimmt eine immer heller werdende gelbe Farbe an. Man hält hierauf mit dem Kochen ein und gießt Wasser hinzu, wodurch ein gelbliches Oel niedergeschlagen wird, welches bald Butterconsistenz annimmt und zuletzt ganz fest wird. Nach wiederholtem Abwaschen mit Wasser preßt man es zwischen Fließpapier und löst es in kochendem Alkohol auf, woraus es sich beim Erkalten in der Form gelber Nadeln abscheidet, welche viel Aehnlichkeit mit Binitranisol besitzen. Bei vorsichtiger Destillation sublimirt diese Substanz ohne Rückstand, wenn man mit wenigen Decigrammen operirt. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und reichlichem Absatz von Kohle. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|-----------|---------|----------|
| C ₁₀ | 96 | 45,28 | 44,71 |
| H ₈ | 8 | 3,77 | 4,03 |
| N ₂ | 28 | 13,21 | 13,03 |
| O ₁₀ | 80 | 37,74 | " |
| | 212 | 100,00. | |

Einwirkung von Schwefelammonium auf Binitrophenetol

Nitrophenetid. Leitet man durch eine alkoholische Lösung von Binitrophenetol gleichzeitig einen Strom von Schwefelwasserstoff und von Ammoniak, so scheidet sich bald Schwefel ab, während der Alkohol eine Base gelöst enthält, welche mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze bildet. Ich habe mich außerdem versichert, daß dieselbe in Berührung mit Chlorbenzoyl in der Wärme eine ziemlich heftige Reaction bewirkt und daß hierbei ein in Alkohol kaum löslicher Körper entsteht, welcher sich beim Erkalten in kleinen Nadeln abscheidet, die mit den durch gleiche Behandlungsweise des Nitranisidins erhaltenen grofse Aehnlichkeit zeigen.

Die Zusammensetzung dieser Base ist :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|------------------|------|----------|
| C ₁₆ | 96 | 52,7 | 52,60 |
| H ₁₀ | 10 | 5,5 | 5,41 |
| N ₂ | 28 | 15,4 | „ |
| O ₆ | 48 | 26,4 | „ |
| | <hr/> 182 100,0. | | |

Diese Base stellt die Nitroverbindung einer anderen Base, von der Formel: C₁₆ H₁₁ NO₂ dar, welche letztere Phenetidin genannt werden mag.

Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen demnach in Berührung mit dem Salicylsäureäther aus diesem neue Verbindungen, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung die offenbarste Analogie mit den unter ähnlichen Verhältnissen aus dem salicylsauren Methyloxyd entstehenden Körpern besitzen. Die Verbindungen der ersten Gruppe unterscheiden sich von denen der zweiten nur durch einen Mehrgehalt von C₂ H₂.

Ueber die Nitroprussidverbindungen, eine neue Klasse von Salzen;

von Dr. *Lyon Playfair* *).

Bei einer Untersuchung über die Constitution der Ferrocyanverbindungen fand ich es nöthig, die etwas sonderbare Einwirkung der Salpetersäure auf das Ferrocyankalium näher zu studiren. Ich wurde hierdurch zur Entdeckung einer eigen-

*) Auszug aus einer den 21. Juni 1849 vor der Royal Society of London gelesenen Abhandlung.

thümlichen Klasse von Verbindungen geführt, welche den Gegenstand vorliegender Abhandlung ausmachen.

Thomson *) hat schon die bei der Behandlung des Blutlaugensalzes mit Salpetersäure stattfindende Reaction der Untersuchung unterworfen; er fand, daß hierbei Cyangas, Stickgas, Stickoxyd und Kohlensäure frei werden, während im Rückstand Eisenoxyd und Kali mit Salpetersäure verbunden bleiben. Döbereiner beobachtete, daß vor der vollständigen Zersetzung hierbei eine kaffeebraune Flüssigkeit erhalten werde, welche Eisenoxydulsalze dunkelblau fälle. Gmelin, dem die Chemie so viele wichtige Entdeckungen über die Cyanverbindungen verdankt, bemerkte, daß die erwähnte kaffeebraune Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelalkalimetallen eine prächtig purpurne oder blaue Färbung annahm. Diefs ist das Wesentliche von dem bis jetzt über diese Reaction Bekannten.

Ich fand, daß bei der Digestion von Ferrocyankalium mit verdünnter Salpetersäure eine kaffeebraune Flüssigkeit erhalten werde, welche die von Döbereiner und Gmelin angegebenen Eigenschaften besaß. Bei der Einwirkung der Salpetersäure trat nur anfangs Stickoxydgas auf, so lange die Reaction sehr heftig war, später verschwand es. Es war daher nothwendig, die Einwirkung von Stickoxydgas zu untersuchen. Stickoxydgas wird von Cyankalium leicht aufgenommen; die Lösung färbt sich roth und setzt eine schwarze, dem Paracyan ähnliche Substanz ab. Diese rothe Lösung gab auf Zusatz eines Schwefelalkali's keine weitere Färbung. Sie wurde nun durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul in ein Ferrocyanmetall verwandelt; hierauf erhielt man mit löslichen Schwefelmetallen eine prächtige Purpurfarbe. Es gieng hieraus hervor, daß das Stickoxyd bei der Reaction eine Hauptrolle spielt und aus diesem

*) Gmelin's Handbuch IV, 370.

Grunde wurde die Einwirkung von Stickoxyd auf Ferrocyankalium untersucht. Es ergab sich hierbei, dafs Stickoxyd durch eine Lösung von Ferrocyankalium geleitet werden kann, ohne dafs eine merkliche Aenderung eintritt; wenn aber das Ferrocyankalium mit soviel Säure versetzt wird, als zur Sättigung der darin enthaltenen Basis nothwendig ist, so wird das Stickoxyd beim Erwärmen reichlich absorbirt, aber nicht in der Kälte, und die hierbei entstehende Flüssigkeit bringt mit Schwefelmetallen die intensive Färbung hervor. Ferrocyanblei oder irgend ein anderes Ferrocyanmetall gab nach dem Vermischen mit starken Säuren ein ähnliches Resultat. Es ist daher klar, dafs die eigenthümliche Verbindung aus reiner Ferrocyanwasserstoffsäure sich darstellen lassen müsse. Diese Säure wurde aus ihrem Bleisalz durch Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff isolirt und der Ueberschufs des letzteren durch Zusatz von wenig Bleisalz entfernt. Die filtrirte Ferrocyanwasserstoffsäure erlitt durch Einleiten von Stickoxydgas in der Kälte keine Aenderung, aber beim Erwärmen derselben im Wasserbad wirkte das Gas ein. Die erste Umänderung bestand in der Verwandlung der Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferridocyawasserstoffsäure:



Bevor diese Umbildung vollendet war, fand nicht die geringste Färbung auf Zusatz eines Schwefelalkali's statt. Sobald indessen die Lösung mit Eisenchlorid keinen Niederschlag von Berlinerblau mehr gab, nahm sie allmählig eine rothe Farbe an, fuhr fort Gas zu entwickeln und gab hierauf, nach der Neutralisation, mit Schwefelalkalien die erwähnte Färbung. Mit Eisenoxydulsalzen gab sie die blaue Fällung der Ferridocyawasserstoffsäure. In dem Maafse als das Gas länger durch die Lösung strich, nahm die Intensität der blauen Fällung mit Eisenoxydullösung ab und zuletzt entstand mit diesem Reagens ein hell lachsfarbiger Niederschlag. Es war somit die Säure der

neuen Verbindung *) in Lösung enthalten. Dieses Verfahren ist indessen nicht zur Darstellung hinreichender Mengen der Säure geeignet.

Da das Stickoxydgas eine Hauptwirkung bei der Umwandlung der Ferrocyanverbindungen in die neue Säure hatte, so mußte man in der Weise verfahren, daß ein Entweichen desselben verhindert wurde. Es gelang dieses ziemlich durch sorgfältiges Abkühlen der Mischung von Salpetersäure und Blutlaugensalz zu Anfang der Einwirkung, doch wird immer etwas Stickoxydgas entwickelt, während später dasselbe so gut wie vollständig verschwindet. Das reichlich entbundene Gas brennt mit der charakteristischen Purpurflamme des Cyans. Leitet man es nach Beendigung der ersten stürmischen Einwirkung durch Eisenvitriollösung, so bemerkt man keine Schwärzung desselben, so daß also Stickoxydgas nicht mehr vorhanden ist. Barytwasser wird durch das Gas getrübt, es scheidet sich kohlen-saurer Baryt ab, die Lösung enthält cyansauren Baryt und Cyanbarium; wird das Gas über Quecksilber aufgefangen und Kalilauge hinzugebracht, so bleibt ein Theil des Gases unabsorbirt, welcher sich als Stickstoff zu erkennen giebt. Das entweichende Gas wird von Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen und das Wasser erhält hierdurch einen starken Geruch nach Cyan und einem eigenthümlich stechend riechenden Gas, welches Cyansäurehydrat zu seyn scheint. Mit Ammoniak behandelt setzt es Azulmsäure und die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Cyans ab. Folgendes Verfahren schien zur Darstellung der Salze der neuen Säure am geeignetsten zu seyn. Käuflische Salpetersäure wird mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit gepulvertem Ferrocyankalium in dem Verhältniß zu-

*) Die saure Flüssigkeit gab bei der Neutralisation mit kohlensauren Alkalien auch salpetersaures Salz, obwohl das Stickoxydgas durch Wasser geleitet worden war.

sammengebracht, dafs auf 100 Thle. Blutlaugensalz soviel Säure kommt, als zur Neutralisation von 63 Thln. kohlensaurem Natron erforderlich ist (auf 2 Aeq. Blutlaugensalz 5 Aeq. Salpetersäurehydrat). Diese Säuremenge hat die grösste Ausbeute gegeben, aber es ist bemerkenswerth, dafs schon der fünfte Theil derselben zur Umwandlung eines verhältnismäfsig viel beträchtlicheren Theils des Blutlaugensalzes ausreichend ist. Die ganze Säuremenge wird auf einmal zu dem Blutlaugensalz gesetzt, wobei die Mischung ein milchiges Aussehen annimmt; bald löst sich das Salz mit kaffeebrauner Farbe auf und es entweicht eine reichliche Menge des beschriebenen Gases. Nach vollendeter Auflösung setzt man die Flüssigkeit in einem Kolben der Wärme des Wasserbades aus, wobei die Gasentwicklung fort dauert; nach einiger Zeit entsteht mit Eisenvitriol kein Niederschlag mehr von Berlinerblau, sondern einer von dunkelgrüner oder bläulicher Farbe. Man entfernt jetzt das Feuer, läfst die Lösung abkühlen, wobei reichliche Mengen von salpetersaurem Kali auskrystallisiren, welches immer mit mehr oder weniger von einer eigenthümlichen weissen Substanz vermengt ist. Die dunkelbraune, kaffeeartige Mutterlauge wird mit kohlensaurem Natron oder Kali, je nachdem man das Natron- oder Kalisalz der Säure darstellen will, neutralisirt. Die neutrale Lösung enthält ein Eisenoxydsalz gelöst, denn auf Zusatz von Blutlaugensalz schlägt sich Berlinerblau nieder. Man kocht die neutrale Lösung, wobei gewöhnlich ein grüner Niederschlag, zuweilen auch ein braun gefärbter sich abscheidet; das Filtrat ist rubinroth gefärbt und enthält nur neben salpetersaurem Salz das Alkalisalz der neuen Säure. Ersteres wird durch Umkrystallisiren auf später zu erwähnende Weise entfernt. Das Natronsalz läfst sich am leichtesten darstellen.

Es ist wesentlich, bei der vorhergehenden Bereitung kohlensaures Alkali und nicht kaustisches anzuwenden, weil in letzterem Falle gewöhnlich Ferrocyanmetalle sich beimengen.

Statt des gelben Blutlaugensalzes kann man auch Ferridcyankalium anwenden.

Es ist erwähnt worden, daß unter den gasförmigen Producten der Einwirkung Kohlensäure auftritt. Diese Säure fehlt fast vollkommen, wenn auf 2 Aeq. Blutlaugensalz nur 1 Aeq. Salpetersäure angewendet wird; ihre Menge ist dagegen beträchtlich, wenn man 5 Aeq. Salpetersäure nimmt. In demselben Verhältniß, in welchem die Menge der Kohlensäure sich vermindert, vermehrt sich die Ausbeute an der bereits erwähnten, weißen Substanz und bei reichlicher Entbindung von Kohlensäure erhält man kaum etwas davon. Bei der Anwendung von 1 Aeq. Salpetersäure auf 2 Aeq. Blutlaugensalz betrug die Ausbeute daran 5 pC.; um möglichst viel davon zu erhalten, muß man die Reaction ziemlich verlangsamen. Der weiße Körper wird mit dem auskrystallisirten Salpeter vermengt erhalten und durch Auflösen des letzteren in Wasser von ihm befreit. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird er selbst beim Kochen nur in geringer Menge aufgenommen und beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Durch Anwendung von kochendem Wasser läßt er sich daher leicht rein erhalten. Zwischen zwei Uhrgläsern läßt er sich ohne Zersetzung sublimiren. Die folgenden Analysen I. sind mit dem durch Krystallisation aus Wasser, II. dem durch Sublimation gereinigten Körper angestellt:

| | berechnet | I. | | II. | |
|----------------|-----------|--------|--------|--------|---------|
| C ₂ | 27,27 | 27,26 | 27,11 | 27,02 | 27,32 |
| N | 31,81 | 31,96 | 31,96 | 31,58 | 31,58 |
| H ₂ | 4,54 | 4,59 | 4,59 | 4,61 | 4,59 |
| O ₂ | 36,38 | 36,19 | 36,34 | 36,79 | 36,51 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Dieser Zusammensetzung nach läßt sich der Körper als durch Vereinigung von Cyan mit Wasser in *Stata nascenti* entstanden betrachten. Durch Behandlung mit Säuren zerfällt der Körper in Oxalsäure und in Ammoniak. Diese Zersetzung und

die Analysen beweisen, daß es *Oxamid* *) ist. Die Bildung desselben in einem Oxydationsproceß ist sehr überraschend und macht vielleicht die theoretische Zusammensetzung desselben als $2\text{CO} + \text{NH}_2$ einigermaßen zweifelhaft. Das Auftreten von Kohlensäure läßt sich nun leicht durch die Oxydation der aus dem Oxamid frei gewordenen Oxalsäure erklären.

Nitroprussidverbindungen **).

Der Character der Nitroprussidmetalle ist so entschieden ausgesprochen, daß sie mit keiner anderen Reihe von Verbindungen verwechselt werden können. Sie sind gewöhnlich stark gefärbt; das Kalium-, Ammonium-, Natrium-, Barium-, Calcium- und Bleisalz sind von tief rother oder rubinrother Farbe, sie sind in Wasser leicht löslich und färben dasselbe dunkelroth. Alkohol fällt die Salze nicht aus ihren Lösungen. Die löslichen Salze krystallisiren leicht und werden in wohl ausgebildeten grossen Krystallen erhalten. Die Kupfer-, Zink-, Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Silberverbindungen sind ganz oder nahezu unlöslich.

In folgender Tabelle sind einige Reactionen der löslichen Salze zusammengestellt :

| Reagentien : | Verhalten : |
|--------------------------|---|
| Schwefealkalimetalle . . | Prächtige Purpurfarbe. |
| Schwefelwasserstoff . . | Berlinerblau, ein Ferrocyanmetall und eine eigenthümliche Verbindung. |

*) Man findet gewöhnlich angegeben, daß Oxamid von allen Säuren in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxamid aber reichlich auf und läßt es auf Zusatz von Wasser wieder unverändert fallen.

**) Hr. Playfair nennt obige Verbindungen „Nitroprussides“. Es ist nothwendig, darauf aufmerksam zu machen, daß es keine Nitroverbindungen in der gewöhnlichen Bedeutung dieses Wortes sind.

| Reagentien : | Verhalten : |
|---------------------------|---|
| Neutrale Bleisalze . . . | Keine Veränderung. |
| Basische Bleisalze . . . | Weißer Niederschlag, in concentrirter Lösung. |
| Quecksilberoxydsalze . . | Keine Veränderung. |
| Zinnoxid- und oxydulsalze | Keine Veränderung. |
| Zinksalze | Hell lachsfarbiger Niederschlag. |
| Kupfersalze | Hellgrüner Niederschlag. |
| Nickelsalze | Schmutzigweißser Niederschlag. |
| Kobaltsalze | Fleischfarbiger Niederschlag. |
| Eisenoxydulsalze . . . | Lachsfarbiger Niederschlag. |
| Eisenoxydsalze | Keine Veränderung. |
| Kaustische Alkalien . . | Färben die rothe Lösung gelbroth. |

Die prächtige Purpurfarbe, welche auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalls eintritt, ist eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft dieser Salze. Die Färbung ist so intensiv, daß sie zur Entdeckung der geringsten Mengen irgend einer der beiden Substanzen geëignet ist. Als Mittel zu Entdeckung der Gegenwart von Schwefelmetallen übertrifft dasselbe jedes andere. Die Purpurfarbe verschwindet indessen mit der Zeit in Folge einer eintretenden Zersetzung, in welcher Blausäure, Ammoniak, Stickstoff, Eisenoxyd, ein Ferrocyan- und Schwefelcyanmetall, sowie ein salpetrigsaures Salz entsteht.

Die löslichen Salze werden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zerstört und dabei Eisenoxyd (?), Berlinerblau, Schwefel, ein Ferrocyanmetall und eine eigenthümliche Schwefelverbindung unter anderen Producten gebildet.

Durch Alkalien werden die löslichen Salze beim Kochen zersetzt. In diesem Fall sind die Producte : Eisenoxyd, Stickstoff, ein Ferrocyanmetall und ein salpetrigsaures Salz.

Ueberschüssiges Ammoniak bewirkt auch in der Kälte eine allmälige Zersetzung, in welcher Stickstoff entwickelt wird und eine eigenthümliche, unlösliche schwarze Verbindung entsteht.

Schweflige Säure, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze äußern keine bemerkliche Einwirkung auf die Nitroprussidverbindungen. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure werden sie vollständig zerstört; während der Einwirkung beobachtet man die eigenthümliche purpurne Färbung der Schwefelmetalle. Ein Strom von Chlorgas bewirkt keine Veränderung in der Lösung der Salze. Berlinerblau löst sich in manchen Nitroprussidsalzen zu einer schön blau gefärbten Flüssigkeit auf; ist das Berlinerblau im Ueberschuß, so entzieht es der Lösung eine gewisse Menge des Nitroprussidsalzes, welches indessen durch Kochen wieder aus dem Niederschlag ausgezogen wird.

Einige dieser Salze sind sehr beständig und erleiden in Lösung weder durch die Luft, noch die Einwirkung der Wärme eine Veränderung. Andere dagegen und insbesondere die Nitroprussidwasserstoffsäure, die Barium-, Calcium- und Ammoniumverbindung zersetzen sich in der Kälte nach längerer Zeit, in der Wärme schnell. Einige der Zersetzungsproducte werden von dem nicht zersetzten Antheil in Lösung erhalten und lassen sich durch Krystallisation nicht davon trennen.

Nitroprussidwasserstoffsäure. In Lösung läßt sich diese Säure durch Zersetzung des Silbersalzes mit einer äquivalenten Menge von Salzsäure, oder durch Fällen des Barytsalzes mit einer passenden Menge von Schwefelsäure erhalten. Man bekommt hierdurch eine dunkelrothe, stark saure Flüssigkeit. Aether fällt diese Säure nicht, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure. Bald fängt die Lösung an Blausäure zu entwickeln und sie hält hierauf entweder Eisenoxyd in Lösung, welches sich durch Blutlaugensalz nachweisen läßt, oder es schlägt sich Eisenoxyd nieder. Hat diese Zersetzung stattgefunden, so erhält man durch Abdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure Krystalle der Säure, welche indessen durch einen fremden Körper, vermuthlich Cyaneisen, verunreinigt sind, und diese Beimengung ließ sich trotz mehrfacher Versuche nicht entfernen. Die Menge

des fremden Körpers beträgt etwa 2—3 pC. Die Krystalle der Säure sind dunkelroth gefärbt, leicht zerfließlich, von saurer Reaction. Sie lösen sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol oder Aether. Sie lassen sich im Wasserbad ohne Zersetzung trocknen, aber in Lösung wird die Säure bei der Siedehitze des Wassers zerstört. Die folgenden Analysen sind mit einer aus dem Silbersalz, durch Zersetzung mit Salzsäure, dargestellten und aus der gekochten Lösung krystallisirten Säure nach dem Trocknen bei 100° angestellt. Drei verschiedene Bereitungen ergaben in 100 Theilen :

| | Aeq. | berechnet | | gefunden | | |
|-------------|------|-----------|-------|----------|-------|-------|
| Eisen | 5 | 140 | 24,26 | 23,88 | 23,69 | 23,85 |
| Kohlenstoff | 24 | 144 | 24,95 | 24,74 | 24,92 | 24,75 |
| Wasserstoff | 11 | 11 | 1,90 | 1,69 | 1,71 | 1,77 |
| Stickstoff | 15 | 210 | 36,39 | 36,73 *) | „ | „ |
| Sauerstoff | 9 | 72 | 12,50 | „ | „ | „ |
| | | <hr/> 577 | | 100,00. | | |

Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmt nicht nahe genug mit dem berechneten überein, was von einer Unreinheit der Substanz herrühren mag; vielleicht enthält auch die bei 100° getrocknete Substanz nur 8 Aeq. Wasser.

Die Säure ist so äußerst zerfließlich, daß der Wasserverlust bei 100° nur schwierig zu bestimmen ist. Die folgenden Analysen der über Schwefelsäure im leeren Raum getrockneten Säure zeigen einen größeren Gehalt an Wasser. Die analysirte Probe war auch in der Lösung nicht erhitzt worden, so daß beim Verdunsten sich kein Eisenoxyd abgeschieden hatte. In der Mutterlauge liefs sich indessen durch Blutlaugensalz Eisenoxyd nachweisen.

*) Die Stickstoffbestimmung, nach Bunsens Methode ausgeführt, gab auf 1 Vol. Stickstoff 1,576 Vol. Kohlensäure.

In 100 Theilen gab die Analyse :

| | | |
|-------------|-------|-------|
| Eisen | 21,92 | 22,07 |
| Kohlenstoff | 23,48 | 23,32 |
| Wasserstoff | 2,07 | 2,03. |

Nitroprussidkalium. Dieses Salz kann man entweder auf die früher beschriebene Weise oder auch durch Zersetzung des Nitroprussidkupfers mit kaustischem Kali darstellen. In letzterem Falle muß man vorsichtig seyn, so daß stets überschüssiges Kupfersalz vorhanden ist.

Das Salz krystallisirt wegen großer Löslichkeit schwierig und scheidet sich leicht in amorpher Form aus. Nach Bestimmungen des Prof. Miller gehören die dunkelroth gefärbten Krystalle dem monoklinometrischen System an, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . (\infty P \infty) . - P . - P \infty . (\frac{1}{2} P \infty)$; $\infty P : (\infty P \infty) = 130^{\circ} 14'$; $- P : (\infty P \infty) = 125^{\circ} 55'$ — $P \infty$ zur Hauptachse $= 57^{\circ} 56'$. Es löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser von 16° und wird durch Alkohol nicht aus der Lösung gefällt. Es ist in geringem Grad zerfließlich und wird am Licht grünlich; die Lösungen werden beim längeren Aufbewahren zersetzt und scheiden Berlinerblau ab. Wasserstoff, Chlor und schweflige Säure lassen sich durch die warme oder kalte Lösung ohne Zersetzung leiten.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen :

| | berechnet | gefunden | | | | |
|-----------------|-----------|----------|-------|-------|-------|-------|
| Fe ₃ | 18,92 | 18,97 | 19,20 | 19,09 | 19,12 | 18,90 |
| K ₅ | 26,35 | 25,95 | 26,93 | 26,38 | 26,39 | „ |
| C ₂₄ | 19,46 | 19,71 | 19,55 | „ | „ | „ |
| H ₃ | 0,40 | 0,66 | 0,66 | „ | „ | „ |
| N ₁₅ | 28,38 | „ | „ | „ | „ | „ |
| O ₆ | 6,49 | „ | „ | „ | „ | „ |
| | 100,00. | | | | | |

Hiernach ist die Formel des getrockneten Salzes: $\text{Fe}_3 \text{Cy}_{12}, 3 \text{NO}, \text{K}_3 + 3 \text{HO}$. Das krystallisirte Salz verlor im Wasserbad nach dem Mittel von 4 Bestimmungen 11,73 pC. Wasser, was nahezu 12 Aeq. Krystallwasser entspricht (berechnet 12,7 pC.).

Nitroprussidnatrium. Diese von allen Nitroprussidsalzen am leichtesten krystallisirende Verbindung, läßt sich entweder auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise, oder durch Zersetzung des Nitroprussidkupfers oder Eisens mit kohlensaurem Natron darstellen.

Die dunkelrothe Lösung des Salzes, welche man nach der ersten Methode erhält, wird auf dem Sandbad eingengt; während des Verdampfens scheiden sich prismatische Krystalle des Salzes ab, welche man aus der heißen Lösung nimmt, in Wasser löst und wieder durch Abkühlen der Lösung krystallisirt erhält. Das Nitroprussidnatrium wird hierdurch leicht frei von salpetersauren Salzen erhalten. Es krystallisirt in rubinrothen Prismen des monoklinometrischen Systems, mit den vorherrschenden Flächen: $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . \bar{P} \infty . \check{P} \infty$. Die Neigung von $\infty P : \infty P = 105^\circ 17'$; $\check{P} \infty : \check{P} \infty$ im brachy-diagonalen Hauptschnitt $= 136^\circ 32'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makro-diagonalen Hauptschnitt $= 124^\circ 52'$.

Es gleicht im Aussehen sehr dem aus alkalischer Lösung krystallisirten Ferridcyankalium.

Nitroprussidnatrium ist durchaus nicht zerfließlich, es braucht $2\frac{1}{2}$ Thle. Wasser von 16° zur Lösung. In kochendem Wasser ist es weit löslicher, scheint aber bei einer dazwischen liegenden Temperatur eine geringere Löslichkeit zu besitzen, da es leicht krystallisirt, wenn man es in warmer Lösung auf dem Sandbad erhält, während es beim Abkühlen nicht so leicht gewonnen wird. Durch überschüssiges Alkali wird es zersetzt, und mit alkalischen Schwefelmetallen giebt es die bereits angeführte Farbenreaction. Es verändert sich bei 100° nicht und verliert hierbei kein Wasser.

Die Zusammensetzung des Nitroprussidnatriums ist :

| berechnet | gefunden | | | | | | | | |
|-----------|-------------------|-------|----------------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| | aus dem Eisensalz | | aus Kupfersalz | | aus Ferrocyankalium | | | | |
| Fe, 19,33 | 19,58 | 19,91 | 19,39 | 19,28 | 19,52 | 19,32 | 19,56 | 19,69 | 19,59 |
| Na, 16,02 | 16,11 | 15,72 | 15,16 | 15,79 | 16,35 | — | 15,88 | 15,90 | 15,76 |
| C, 19,89 | 20,39 | 20,07 | 19,90 | 20,44 | 19,96 | 19,53 | 19,94 | 20,00 | 20,06 |
| N, 29,00 | — | — | 27,78*) | — | 28,79*) | — | — | — | — |
| H, 1,38 | 1,57 | 1,58 | 1,44 | 1,62 | 1,34 | 1,34 | 1,37 | 1,52 | 1,33 |
| O, 14,38 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 100,00. | | | | | | | | | |

Es ist klar, daß wenn die Analysen erlaubten, 25 Aeq. Kohlenstoff statt 24 Aeq. anzunehmen, eine weit einfachere Formel aufgestellt werden könnte. Das Verhältniß von Eisen zu Kohlenstoff ist im Mittel 19,54 : 20,03, während das Verhältniß von 5 Aeq. Eisen zu 25 Aeq. Kohlenstoff 19,54 : 20,93 verlangen würde. Durch alle Salze hindurch fehlt indessen diese geringe Menge von Kohlenstoff, welche das einfache Verhältniß 1 : 5 erfordert, so daß wir genöthigt sind, das complicirtere 5 : 24 zu nehmen.

Nitroprussidbarium. Dieses Salz erhält man durch Zerlegung des Nitroprussidkupfers mit kaustischem Baryt, wobei ein Ueberschufs des letzteren zu vermeiden ist. Die filtrirte dunkelroth gefärbte Lösung liefert beim Verdunsten unter der Luftpumpe dunkelrothe, quadratische Krystalle ($P \cdot O P \cdot \infty P \infty$; Neigung von $P : P$ in den Endkanten $= 120^\circ 30'$; $P : O P = 135^\circ 25'$). Zuweilen wird das Salz auch in platten Prismen erhalten, welche ohne Zweifel einen anderen Wassergehalt besitzen.

Das Nitroprussidbarium ist in Wasser leicht löslich, aber nicht zerfließlich. Beim Kochen seiner Lösung scheidet sich ein eisenoxydähnlicher Niederschlag aus, welcher auch Baryt enthält.

*) Nach Dumas' Methode bestimmt.

Nach dieser theilweisen Zersetzung erhält man aus der Lösung, wenn man sie zur Krystallisation abdampft, ein Salz in derselben Form, aber verunreinigt durch einen nicht zu entfernenden Stoff. Das krystallisirte Salz verlor im Wasserbad 15,23 und 14,92 pC. Wasser.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse die Zusammensetzung :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-------------------|-------|----------|-------|
| Fe ₃ | 140 | 14,05 | 14,07 | 14,13 |
| Ba ₃ | 343 | 34,43 | 34,45 | 34,79 |
| C ₂₄ | 144 | 14,45 | 14,90 | 15,08 |
| H ₁₅ | 15 | 1,50 | 1,57 | 1,25 |
| N ₁₃ | 210 | 21,12 | — | — |
| O ₁₈ | 144 | 14,45 | — | — |
| | <hr/> 996 100,00. | | | |

In diesen Analysen wurde ein höherer Kohlenstoffgehalt gefunden, als der berechneten Formel entspricht, dies ist übrigens bei den mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführten Verbrennungen gewöhnlich der Fall. Wenn wir übrigens der vollständigen Abwesenheit einer jeden Verunreinigung, die, wie erwähnt, den aus kochender Lösung erhaltenen Krystallen leicht anhängt, sicher seyn könnten, so ist es klar, daß die Zusammensetzung dieses Salzes sich weit näher der folgenden Formel anschließt:

| | berechnet | | Versuchsmittel |
|-----------------|-------------------|-------|----------------|
| Fe ₂ | 56 | 14,03 | 14,10 |
| Ba ₂ | 137 | 34,33 | 34,62 |
| C ₁₀ | 60 | 15,03 | 14,99 |
| H ₆ | 6 | 1,50 | 1,41 |
| N ₆ | 84 | 21,08 | — |
| O ₇ | 56 | 14,03 | — |
| | <hr/> 399 100,00. | | |

Nach der ersten Formel würde das krystallisirte Salz 20 Aeq. Wasser, nach der zweiten 8 Aeq. im Wasserbad verlieren.

Nitroprussidsilber erhält man auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu irgend einem löslichen Nitroprussidmetall. Die Farbe des Salzes wechselt je nach der Bereitungsweise desselben von blafs fleischfarben bis schwach röthlichgelb. Getrocknet ist es fleischfarben. Es ist in Wasser, Alkohol und Salpetersäure unlöslich. Salzsäure zersetzt es unter Bildung von Chlorsilber und Nitroprussidwasserstoffsäure. Durch kaustische Alkalien wird es wie die übrigen Nitroprussidmetalle zersetzt; Ammoniak löst Nitroprussidsilber auf, scheidet aber bald weisse Krystalle ab, welche leicht durch Eisenoxyd verunreinigt werden; diese weissen, glänzenden Krystalle bestehen aus einer Verbindung des Salzes mit Ammoniak, welche durch Wasser schnell so zersetzt werden, dafs Ammoniak in Lösung übergeht und Nitroprussidsilber zurückbleibt. Beim Kochen von Nitroprussidsilber mit Ammoniak findet eine vollständige Zersetzung statt. Die Analyse des Salzes verschiedener Bereitung ergab die Zusammensetzung :

| | | gefunden *) | | | |
|-----------------|----------------|-------------|-------|-------|-------|
| | berechnet | I. | II. | III. | IV. |
| Fe ₅ | 13,01 | 13,01 | 12,93 | 13,08 | 13,11 |
| Ag ₅ | 50,18 | 50,55 | 50,00 | 49,92 | 50,04 |
| C ₂₄ | 13,38 | 13,21 | 13,51 | 13,18 | 13,26 |
| H ₂ | 0,19 | 0,33 | 0,31 | 0,25 | 0,14 |
| N ₁₅ | 19,52 | 19,30 | 19,02 | 19,51 | — |
| O ₅ | 3,72 | — | — | — | — |
| | <u>100,00.</u> | | | | |

Durch Erhitzen des Salzes in einer Röhre, worin ein Chlorcalciumrohr befestigt war, wurde 1,58 und 1,62 pC. Wasser erhalten. Das bei 100° getrocknete Salz enthält daher noch 1½ pC. Wasser, das in höherer Temperatur weggeht, so dafs

*) Die Stickstoffbestimmung I. wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt; II. nach der sogenannt qualitativen von Liebig; III. nach der Methode von Bunsen.

wasserfreies Salz hinterbleibt. Die Formel des Silbersalzes ist hiernach : $\text{Fe}_3 \text{Cy}_{12}, 3 \text{NO}, \text{Ag}_3 + 2 \text{HO}$.

Nitroprussidkupfer. Dieses Salz wird auf Zusatz einer Kupferoxydlösung zu einem löslichen Nitroprussidmetall als blaß grüner Niederschlag erhalten, der in feuchtem Zustand am Licht schiefergrau wird. Da er in kaltem Wasser unlöslich und in heißem Wasser kaum löslich ist, so kann er vollständig ausgewaschen werden. In Alkohol ist er ganz unlöslich; kaustische Alkalien zersetzen das Kupfersalz; es entsteht zuerst braunes, basisches Nitroprussidmetall, hierauf Kupferoxyd und ein lösliches Nitroprussidmetall. Das bei etwa 38° getrocknete Salz verlor bei 100° noch 9,92 und 11,42 pC. Wasser. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes wurde gefunden :

| | berechnet | | gefunden *) | | | |
|-----------------|-----------|---------|-------------|-------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| Fe ₃ | 140 | 20,43 | 20,51 | 20,40 | — | — |
| Cu ₃ | 158 | 23,06 | 22,71 | 22,88 | — | — |
| C ₂₄ | 144 | 21,02 | 21,35 | 21,25 | 21,22 | 21,18 |
| H ₁ | 1 | 0,14 | 0,31 | 0,31 | 0,37 | 0,31 |
| N ₁₅ | 210 | 30,65 | 29,86 | 31,12 | 30,98 | — |
| O ₄ | 32 | 4,70 | — | — | — | — |
| | 685 | 100,00. | | | | |

Die Formel des Kupfersalzes ist hiernach : $\text{Fe}_3 \text{Cy}_{12}, 3 \text{NO}, \text{Cu}_3 + \text{HO}$.

Nitroprussideisen. Dieses Salz wird durch Fällen eines löslichen Nitroprussidmetalls mit schwefelsaurem Eisenoxydul als lachsfarbiger Niederschlag erhalten. In verdünnten Lösungen erscheint der Niederschlag nicht sogleich, obwohl er nahezu, aber nicht ganz, unlöslich in Wasser ist; in Wasser, welches mit Salpetersäure angesäuert ist, löst er sich leichter. Gegen

*) Die Stickstoffbestimmungen wurden ausgeführt : I. nach Dumas, II. nach Bunsen, III. nach Liebig.

Alkalien verhält er sich wie das Kupfersalz. Das bei 32° getrocknete Salz verlor bei 100° 20,40, 21,30 und 20,26 pC. Wasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zusammensetzung :

| | berechnet | | gefunden | | |
|------------------|-------------------|-------|----------|-------|-------|
| Fe ₁₀ | 280 | 38,35 | 38,41 | 38,24 | 37,92 |
| C ₂₄ | 144 | 19,72 | 19,85 | 19,90 | 20,14 |
| N ₁₅ | 210 | 28,76 | 29,28*) | — | — |
| H ₈ | 8 | 1,09 | 1,10 | 1,22 | 1,21 |
| O ₁₁ | 88 | 12,08 | — | — | — |
| | <hr/> 730 100,00. | | | | |

Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist hiernach : Fe₈ Cy₁₂, 3 NO, Fe₈ + 8 HO.

Nitroprussidzink wird durch Fällung eines löslichen Nitroprussidmetalls durch ein lösliches Zinksalz als lachsfarbiger Niederschlag erhalten. Bei langsamer Bildung, z. B. wenn Salzsäure und Zink auf Nitroprussidnatrium einwirken, besitzt es eine tief orangengelbe Farbe. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, etwas mehr in warmem. Es gleicht in seinem Verhalten gegen Reagentien genau dem Eisensalz. Die Zusammensetzung desselben ist :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|------------|-------|----------|
| Fe ₈ | 140 | 20,11 | 20,07 |
| Zn ₈ | 160 | 22,98 | 22,26 |
| C ₂₄ | 144 | 20,69 | 20,53 |
| H ₂ | 2 | 0,28 | 0,39 |
| N ₁₈ | 210 | 35,94 | „ |
| O ₈ | 40 | | |
| | <hr/> 696. | | |

Diese Analyse führt daher zu der Formel : Fe₈ Cy₁₂, 3 NO, Zn₈ + 2 HO

*) Stickstoffgehalt nach Dumas' Methode bestimmt.

Einige Nitroprussidverbindungen, besonders die Säure, das Ammonium-, Barium- und Calciumsalz scheiden beim Kochen oder längeren Stehen ihrer Lösungen entweder Berlinerblau oder Eisenoxyd ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdampfen Krystalle von derselben Form und den nämlichen Eigenschaften wie das ursprüngliche Salz. Die Analyse zeigt übrigens eine stattgefundene Veränderung an, indem das Verhältniß des Eisens zu dem basischen Metall jetzt etwas größer ist, als 1:1 Aeq.; ebenso zeigt sich ein Unterschied im Kohlenstoffgehalt. Obwohl deutlich erkennbar ist dieser Unterschied doch nicht beträchtlich genug, um eine andere Formel für diese Salze zuzulassen; er wird vielmehr verursacht durch die Beimengung einer Verunreinigung, entweder von Fe Cy_2 , oder vielleicht $\text{Fe Cy} + \text{H Cy}$, welche sich weder durch Krystallisation, noch durch andere Reinigungsmittel entfernen liefs. Die Menge des fremden Stoffs ist sehr unbedeutend und beträgt, wenn man den Analysen nach schliessen darf, auf 7 Aeq. Nitroprussidmetall etwa 2 (Fe Cy_2). Einige der Nitroprussidmetalle, wie Nitroprussidammonium und Calcium; wurden noch nicht von Beimengung frei erhalten.

Nitroprussidammonium. Setzt man Ammoniak zu überschüssigem Nitroprussideisen, so wird dieses unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt, wobei gleichzeitig Stickstoff entwickelt wird. Durch Verdunsten der rothen Lösung im leeren Raum wird ein schwierig krystallisirbares Salz erhalten, welches im Wasserbad sich leicht zersetzt und bläut, selbst wenn es im leeren Raum getrocknet ist. Dieses Salz ist wahrscheinlich das wahre Nitroprussidammonium, doch wurde es für die Analyse nicht rein genug erhalten. Beim Erhitzen der Lösung dieses Salzes scheidet sich Berlinerblau ab und die filtrirte Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen in gelinder Wärme in schönen, großen rothen Krystallen, welche so intensiv gefärbt sind, daß sie fast schwarz erscheinen. Sie gehören ihrer Form nach in's

rhombische Krystallsystem ($\infty P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . 0 P$; die Neigung von $\infty P : \infty P = 91^\circ 56'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makro-diagonalen Hauptschnitt $= 69^\circ 54'$). Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und selbst etwas zerfließlich. Beim Trocknen im Wasserbad verlor es zwischen 15,09 und 16,94 pC. Wasser. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes ist :

| | berechnet | gefunden | | |
|-----------------|---------------|----------|-------|-------|
| Fe ₃ | 23,36 | 22,18 | 21,99 | — |
| C ₂₄ | 23,00 | 22,90 | 22,42 | 22,75 |
| H ₂₂ | 3,51 | 3,28 | 3,20 | 3,09 |
| N ₂₀ | 44,72 | 46,89 | 45,08 | — |
| O ₃ | 6,41 | — | — | — |
| | <hr/> 100,00. | | | |

Der Ammoniumgehalt wurde aus dem Platindoppelsalz zu 13,87 pC. gefunden.

Nitroprussidcalcium erhält man durch Zersetzung von überschüssigem Eisen- oder Kupfersalz mit Kalkmilch. Die rothe Lösung scheidet, selbst beim Verdunsten in gelinder Wärme, Berlinerblau ab. Bei hinlänglicher Concentration liefert sie dunkelrothe, ziemlich stark glänzende Krystalle. Diese sind monoklinometrisch, $\infty P . \infty P \infty . 0 P .$; die Neigung von $\infty P \infty : 0 P = 82^\circ$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 140^\circ$ (annähernd). Spaltung sehr vollkommen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und zeigt genau das Verhalten der Nitroprussidverbindungen. Im Mittel zweier Versuche verlor das krystallisirte Salz 17,85 pC. Wasser bei 100° . Die Zusammensetzung des Salzes ist :

| | berechnet | gefunden |
|-----------------|---------------|----------|
| Fe ₃ | 21,11 | 21,09 |
| Cu ₃ | 15,08 | 14,14 |
| C ₂₄ | 21,71 | 21,47 |
| H ₃ | 0,75 | 1,09 |
| N ₁₅ | 31,70 | „ |
| O ₈ | 9,65 | „ |
| | <hr/> 100,00. | |

Wenn man annimmt, daß dieses Salz eine Beimengung von Cyaneisen enthielt, wie der geringere Kalkgehalt anzudeuten scheint, so scheint die wahrscheinliche Formel des Kalksalzes : $\text{Fe}_3 \text{Cy}_{12}, 3 \text{NO}, \text{Ca}_5 + 5 \text{HO}$ zu seyn.

Aehnliche Resultate ergab das Barium- und Natriumsalz, wenn durch Kochen der Lösung ein Theil desselben zersetzt worden war. Auch das aus diesen unreinen Salzen dargestellte Silbersalz zeigte einen höheren Eisen- und Kohlenstoffgehalt, während der Gehalt an Silber vermindert erschien.

Zersetzung der Nitroprussidmetalle durch kaustische Alkalien.

Löst man Nitroprussidkalium in Wasser auf und setzt das doppelte Volum Alkohol hinzu, so entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher mit Alkohol, obwohl nicht vollständig, ausgewaschen werden kann. Man preßt den Niederschlag zwischen Fließpapier und trocknet ihn im leeren Raum über Schwefelsäure. Dieser Körper, welcher zufolge seiner Zusammensetzung als eine Verbindung von Kali mit Nitroprussidkalium angesehen werden kann, ist hellgelb gefärbt und von krystallinischem Aussehen. In Alkohol ist er nur wenig löslich, aber sehr leicht in Wasser, welches hierdurch eine stark alkalische Reaction annimmt. Die Lösung fällt Bleisalze hellgelb, Eisensalze gelblichbraun und Kupfersalze braun. Versetzt man die Lösung mit einer Säure, so wird das überschüssige Kali entfernt und das Nitroprussidkalium bleibt in Lösung. Beim Verdunsten im leeren Raum krystallisirt er nicht, sondern er zersetzt sich vielmehr unter Abscheidung von Eisenoxyd und unter Freiwerden eines Gases, welches die Schwefelsäure roth färbt. Beim Erhitzen des Salzes in einer Röhre entweicht Stickoxyd und Ammoniak und es bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher mit Wasser eine alkalische Lösung von Ferrocyankalium giebt. Kocht man die wässerige Lösung desselben, so findet eine vollständige Zersetzung statt, in welcher

Eisenoxyd, Ferrocyankalium, salpetrigsaures und Spuren von oxalsaurem Kali auftreten.

Es ist fast unmöglich, dieses Salz frei von einer Beimengung von Nitroprussidkalium zu erhalten. Ist Kali im Ueberschusse angewendet worden, so läßt sich dieser auch nur schwierig durch Auswaschen entfernen. Zwei verschiedene Bereitungen der Substanz ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung :

| | berechnet | | gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| Fe ₃ | 140 | 14,38 | 13,87 | 13,57 |
| K ₉ | 351 | 36,07 | 37,00 | 36,14 |
| C ₂₄ | 144 | 14,79 | 15,04 | 14,89 |
| H ₈ | 8 | 0,82 | 0,80 | 0,79 |
| N ₁₅ | 210 | 33,94 | — | — |
| O ₁₅ | 120 | | | |
| | 973 | 100,00. | | |

Die Formel : Fe₃ Cy₁₂, 3 NO, K₃ + 4 KO + 8 HO unterscheidet sich von der des Nitroprussidkaliums nur durch einen Mehrgehalt von 4 Aeq. Kali. Es ist kaum zweifelhaft, daß die von überschüssigem Nitroprussidkalium ganz freie Verbindung noch 1 Aeq. Kali mehr enthält.

Die bei dem Kochen der wässerigen Lösung dieser Verbindung stattfindende Zersetzung läßt sich durch die Gleichung: 2 (Fe₃ Cy₁₂, 3 NO, K₃) + 9 KO = 4 (Fe₂ Cy₆ K₄) + 3 KO, NO₂ + Fe₂ O₃ + 3 N darstellen. Der Versuch zeigte in der That, daß fast sämtlicher Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ des Eisengehalts in der Form von Ferrocyankalium wieder erhalten wird.

Einwirkung von alkalischen Schwefelmetallen auf die Nitroprussidverbindungen.

Es wurde erwähnt, daß beim Vermischen der Lösungen alkalischer Schwefelmetalle und Nitroprussidverbindungen eine prächtige Purpurfarbe entsteht, welche indessen sehr unbeständig

ist. Die Verbindung, welche diese Färbung verursacht, läßt sich indessen in fester Form erhalten, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium mit ihrem 5- bis 6fachen Volum Alkohol versetzt, hierzu eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelnatrium fügt und die niederfallenden ölar- tigen Tropfen wiederholt mit Alkohol abwäscht. Diese werden so rasch wie möglich im leeren Raum getrocknet, wobei sie sich gewöhnlich in ein schmutzig grünes Pulver verwandeln, welches zum Theil schon Zersetzung erlitten hat, zuweilen aber auch ohne Veränderung als schön blaue Masse erhalten werden, die sich vollständig in Wasser unter purpurblauer Färbung auflöst. Im Wasserbade kann man diese Verbindung nicht trocknen, weil sie rasch zersetzt wird und sich grün färbt. Die im leeren Raum getrocknete Masse zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung :

| | berechnet | gefunden | |
|-----------------|---------------|----------|-------|
| Fe ₅ | 17,36 | 16,84 | — |
| Na ₈ | 23,07 | 21,37 | 23,84 |
| C ₂₄ | 17,86 | 16,95 | 17,58 |
| S ₃ | 5,95 | 5,51 | 5,92 |
| H ₃ | 0,74 | 0,78 | 0,71 |
| N ₁₅ | 26,05 | — | — |
| O ₉ | 8,97 | — | — |
| | <hr/> 100,00. | | |

Die in Wasser aufgelöste, purpurblau gefärbte Verbindung, giebt mit Eisenoxydulsalzen einen Niederschlag von derselben prächtigen Färbung, welcher beim Auswaschen sich zersetzt; mit Bleisalzen entsteht ein bräunlich-gelber, mit Kupferlösung ein brauner Niederschlag, welche beide schon umgeänderte Producte sind. Die purpurne Lösung nimmt bald eine rothe Farbe an, läßt hierauf einen braunen Niederschlag (Eisenoxyd und Schwefel) fallen und enthält nun Ferrocyanatrium, Schwefelcyanatrium und salpetrigsaures Natron; es wird gleichzeitig etwas Ammoniak, Blausäure und Stickstoff entwickelt. Beim Kochen

findet diese Zersetzung augenblicklich statt. Sie mag durch folgende Gleichung sich darstellen lassen, welche durch quantitative Bestimmung der einzelnen Producte controlirt wurde :

$$2 (\text{Fe}_5 \text{C}_{12}, 3 \text{NO}, \text{Na}_8 + \text{S}_3) + 2 \text{HO} = 7 (\text{Na}_2 \text{Fe Cy}_3) + (\text{Na}, \text{Cy S}_2) + (\text{NaO}, \text{NO}_3) + \text{Fe}_3 \text{O}_4 + \text{S}_4 + 2 \text{H Cy} + 2 \text{N}.$$
 Dafs man statt $\text{Fe}_3 \text{O}_4$ nur $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ erhält, mag daher rühren, dafs noch Wasser zersetzt wird, dessen Wasserstoff sich mit Stickstoff zu Ammoniak vereinigt, während der Sauerstoff das Eisen höher oxydirt.

Die Constitution der blauen Verbindung läfst sich wahrscheinlich durch folgende Formel darstellen : $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{12}, 3 \text{NO}, 5 \text{Na}, + 3 \text{NaS} + 6 \text{HO}$; sie stellt Nitroprussidnatrium dar, verbunden mit 3 Aeq. Schwefelnatrium.

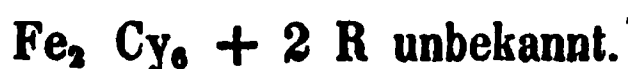
Constitution der Nitroprussidmetalle.

Die vorhergehenden Analysen haben zu der sehr zusammengesetzten Formel : $\text{Fe}_5 \text{C}_{24} \text{N}_{15} \text{O}_3 \text{R}_5$ geführt, welche von vornherein sehr unwahrscheinlich erschien. Wären in der That statt 24 Aeq. Kohlenstoff 25 Aeq. gefunden worden, so würde man durch Theilung mit $\frac{1}{5}$ die Formel : $\text{Fe}_2 \text{C}_{10} \text{N}_6 \text{O}\frac{3}{5} \text{R}_2$ erhalten, die sich in $\text{Fe}_2 \text{C}_{10} \text{N}_6 \text{O} \text{R}_2$ *) umwandeln liesse. Eine Vergleichung des in den verschiedenen Analysen gefundenen Verhältnisses des Eisens zum Kohlenstoff ergibt im Mittel auf 28 Eisen 28,9 Kohlenstoff. $\text{Fe} : 5 \text{C}$ verlangt das Verhältnifs 28 : 30 Kohlenstoff; dieser Unterschied ist zu bedeutend, als dafs er den Fehlern der Analyse zugeschrieben werden dürfte. $5 \text{Fe} : 24 \text{C}$ giebt das Verhältnifs 28 Eisen : 28,8 Kohlenstoff.

Diese Betrachtung nöthigte zur Annahme der complicirteren Formel. Die Stickstoffbestimmungen haben auf 24 Aeq. Kohlenstoff 15 Aeq. Stickstoff ergeben. Da 12 Aeq. Stickstoff in der Form von Cyan vorhanden sind, so bleiben 3 davon übrig,

*) Gerhardt zieht O_2 statt $\text{O}\frac{3}{5}$ vor.

welche, mit dem durch den Verlust gefundenen Sauerstoff verbunden, als 3 Aeq. N O angenommen wurden. Nimmt man an, daß das Stickoxydul die Stelle von Cyan einnehmen und dieses vertreten könne, so würde man eine, der des Ferrocyan entsprechende, Formel erhalten; 5 Aeq. Ferrocyan = $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{15}$; 1 Nitroferrocyan = $\text{Fe}_5 (\text{Cy}_{12}, 3 \text{NO})$. In den Nitroprussidverbindungen kann man daher ein Ferrocyan annehmen, in welchem statt 3 Aeq. Cyan 3 Aeq. Stickoxydul eingetreten sind. Der Gehalt an basischem Metall ist indessen in diesen Verbindungen geringer als in den Ferrocyan- oder selbst den Ferridcyanverbindungen. Es ist nämlich :



Die einfachere Formel der Nitroprussidverbindungen entspricht, wie man sieht, den letzteren Verbindungen: $\text{Fe}_2 \begin{matrix} \text{Cy}_3 \\ \text{NO} \end{matrix} \left\{ + 2 \text{ R.} \right.$

Diese einfachere Formel erscheint daher sehr wahrscheinlich und weitere Untersuchungen mögen wohl diese Verbindung frei von Beimengungen darzustellen lehren. Diefes ist bis jetzt nicht geschehen und den Analysen zufolge kann ich nur die Formel: $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{12}, 3 \text{NO}, + 5 \text{ R}$ aufstellen, obwohl ich nicht glaube, daß sie den genauen Ausdruck der Zusammensetzung dieser Salze darstellt.

Notiz über die chemische Formel der Nitroprussid-
verbindungen;
von John Kyd.

Auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Professor Will habe ich einige Versuche mit den von Dr. Playfair

kürzlich beschriebenen Nitroprussidverbindungen angestellt, hauptsächlich in der Absicht, die einfache und elegante Formel derselben — welche Hr. Playfair zwar für wahrscheinlich hält, obwohl seine Versuche ihm nicht gestatten, dieselbe als Ausdruck der analytischen Resultate aufzustellen — einer Prüfung zu unterwerfen. Ich wählte hierzu das Natronsalz, welches am leichtesten krystallisirt. Das rohe, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron in Lösung erhaltene Nitroprussidnatrium wurde durch Versetzen mit schwefelsaurem Kupferoxyd als unlösliches Nitroprussidkupfer gefällt, dieses vollständig mit Wasser ausgewaschen und endlich vorsichtig mit kaustischem Natron zersetzt. Die hierdurch erhaltene Lösung von Nitroprussidnatrium wurde durch Filtration von dem abgeschiedenen Kupferoxyd getrennt und bei gelinder Wärme eingedampft, wobei grofse Krystalle erhalten wurden, welche ich der Analyse unterwarf.

Das Eisen und Natrium wurden nach der Zersetzung des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure in der Form von Eisenoxyd und schwefelsaurem Natron gewogen.

- I. 0,531 Grm. gaben 0,1490 Grm. Eisenoxyd und 0,2505 Grm. schwefelsaures Natron.
- II. 0,471 Grm. gaben 0,1330 Grm. Eisenoxyd und 0,2223 Grm. schwefelsaures Natron.

Von den Verbrennungen wurde die erste mit chromsaurem Bleioxyd, die zweite mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt :

- I. 0,5157 Grm. gaben 0,3937 Grm. Kohlensäure und 0,0610 Grm. Wasser.
- II. 0,4394 Grm. gaben 0,3265 Grm. Kohlensäure und 0,0526 Grm. Wasser.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas' Methode: 0,298 Grm. gaben 74 CC. feuchten Stickstoff bei 14° C. und 28'' Barometer.

Ich stelle diese Resultate mit der nach der einfacheren Formel Playfair's berechneten Zusammensetzung, und dem Mittel der Analysen des nach der nämlichen Methode dargestellten Natronsalzes desselben Chemikers zusammen :

| | Aeq. | berechnet | gefunden | | | Mittel v. Playfair's Analysen |
|-------------|------|-----------|----------|-------|--------|----------------------------------|
| | | | I | II. | Mittel | |
| Eisen | 2 | 19,28 | 19,64 | 19,77 | 19,70 | 19,33 |
| Natrium | 2 | 15,98 | 15,41 | 15,42 | 15,42 | 15,48 |
| Kohlenstoff | 10 | 20,66 | 20,82 | 20,26 | 20,54 | 20,17 |
| Wasserstoff | 4 | 1,38 | 1,31 | 1,33 | 1,32 | 1,53 |
| Stickstoff | 6 | 28,93 | 29,35 | — | 29,35 | 27,78 |
| Sauerstoff | 5 | 13,77 | — | — | 13,66 | — |
| 100,00 | | | 100,00. | | | |

Die complicirtere Formel Playfair's : $\text{Fe}_3 \text{Cy}_{12}, 3 \text{NO}, 5 \text{Na} + 10 \text{HO}$ verlangt in 100 Theilen : 19,33 Fe, 16,02 Na, 19,89 C, 1,38 H und 29,00 N. Die Analyse schließt sich daher, wie man sieht, in Betreff des Natrium- und Kohlenstoffgehalts mehr an die einfachere Formel : $\text{Fe}_2 \text{Cy}_8 \text{NO}, 2 \text{Na} + 4 \text{HO}$ an. Die übrigen Elemente, nämlich : Eisen, Wasserstoff und Stickstoff fallen, nach den beiden Formeln berechnet, so nahe zusammen, daß die Analyse nicht im Stande ist, die Unterschiede mit Sicherheit zu ermitteln. Entscheidend scheint mir der Kohlenstoffgehalt zu seyn, welcher, nach den zwei Formeln berechnet, die größte Differenz zeigt und der gefundene Kohlenstoffgehalt spricht entschieden für die einfachere Formel.

Notiz über das Verhalten der Cuminsäure im thierischen Organismus; von *A. W. Hofmann*.

Einige Bemerkungen von Schlofsberger *) über die physiologischen Wirkungen analog constituirter organischer Na-

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 212.

terien erinnerten mich an verschiedene Versuche, die schon vor mehreren Jahren angestellt, aber durch andere Beschäftigungen unterbrochen wurden.

Gelegentlich einiger Untersuchungen über die Abkömmlinge der *Cuminsäure* (Cumol, Nitrocumol, Cumidin, Cumonitril etc.), in welchen sich der Parallelismus dieser Reihe mit den aus der Benzoësäure dargestellten Verbindungen nach allen Richtungen hin bethätigte, kam ich auf den Gedanken, das Verhalten dieser Säure im Thierorganismus zu studiren.

Kurz nachdem A. Ure die merkwürdige Beobachtung gemacht hatte, daß die dem Organismus dargebotene Benzoësäure sich im Harn als Hippursäure wiederfindet, wurde das Verhalten der so analogen Zimmtsäure von Erdmann und Marchand *) in derselben Richtung untersucht. Diese Chemiker fanden, daß die Zimmtsäure ebenfalls in Hippursäure übergeht, eine Beobachtung, die neuerdings von Wöhler und Frerichs **) bestätigt worden ist, welche fanden, daß Perubalsam durch seinen Gehalt an Zimmtsäure die Bildung von Hippursäure veranlaßt. Dieses Resultat konnte nicht befremden, wenn man bedenkt, wie leicht sich die Zimmtsäure unter dem Einflusse oxydirender Agentien in Benzoësäure verwandelt.

Der Uebergang der der Benzoësäure homologen Cuminsäure in Hippursäure war ungleich weniger wahrscheinlich. Die Cuminsäure ist bis jetzt nur auf sehr indirectem Wege — nämlich durch Oxydation ihres Kohlenwasserstoffs Cumol mittelst Salpetersäure [Abel ***)] — in Benzoësäure übergeführt worden. Es war viel eher anzunehmen, daß sich in diesem Falle eine der Hippursäure homologe Glycocol - Cuminsäure bilden werde,

*) Diese Annalen Bd. XLIV, S. 344.

**) Ehendasselbst Bd. LXV, S. 335.

***) Ebendas. Bd. LXIII, S. 308.

und es ist in der That die Hoffnung gewesen, eine solche Säure zu erhalten, welche mich zur Anstellung des Versuchs bestimmte.

Das Ergebnifs dieses Versuches hat weder der einen, noch der andern Erwartung entsprochen.

Nachdem ich an Kaninchen die völlige Unschädlichkeit der Cuminsäure erprobt hatte, nahm ich des Abends mehrere Gramme dieser Säure, ohne das mindeste Uebelbefinden zu verspüren. Indem sich verschiedene andere Personen an dem Versuche theiligten, erhielt ich schnell die nöthige Menge Harn. Derselbe wurde auf dem Wasserbade verdampft, worauf sich bei starker Syrupconsistenz gelbliche Nadeln absetzten, die nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle sich als reine Cuminsäure erwiesen.

Um dieses Resultat durch Zahlen zu fixiren, wurde die gereinigte Säure verbrannt :

0,2472 Grm. Säure gaben 0,6586 Grm. Kohlensäure und 0,1640 Grm. Wasser.

| | | | Theorie | Versuch |
|----|------|-------------|-------------|---------|
| 20 | Aeq. | Kohlenstoff | 120 73,17 | 72,66 |
| 12 | „ | Wasserstoff | 12 7,31 | 7,37 |
| 4 | „ | Sauerstoff | 32 19,48 | — |
| 1 | „ | Cuminsäure | 164 100,00. | |

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dafs die Cuminsäure bei ihrem Durchgang durch den thierischen Organismus keine Veränderung erleidet. Der Versuch wurde mehrfach mit demselben Resultat wiederholt; auch die Menge der im Harn wiedergefundenen Säure entsprach ziemlich nahe der dem Organismus gebotenen Quantität, wobei natürlich der unter solchen Umständen unvermeidliche Verlust in Anschlag gebracht werden mufs. Es gelang mir nicht, neben der Cuminsäure noch eine andere von ihr abstammende Säure zu entdecken.

Der ungünstige Erfolg des Versuchs mit Cuminsäure veranlafste mich, eine andere Säure, welche der Benzoësäure noch näher steht, in demselben Sinne zu prüfen. Die Formel

der Cuminsäure unterscheidet sich von der der Benzoësäure durch 3 C, H, während die von Noad *) entdeckte Toluylsäure nur C, H, mehr enthält.

Cuminsäure C₂₀ H₁₂ O₄

 ? C₁₈ H₁₀ O₄

Toluylsäure C₁₆ H₈ O₄

Benzoësäure C₁₄ H₆ O₄.

Die Toluylsäure ist gleichfalls vollkommen unschädlich; sie wurde, wie die Cuminsäure, in Quantitäten von mehreren Grammen genommen. Im Harn konnte keine Toluylsäure nachgewiesen werden; statt ihrer löste sich beim Behandeln mit Aether eine kleine Menge eines indifferenten Körpers auf, welcher beim langsamen Verdampfen des Aethers in kleinen, demantglänzenden, vollkommen regelmässigen Krystallen anschofs. Die geringe Menge, in welcher sich diese Materie bildet, und die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung grösserer Mengen von reiner Toluylsäure (frei von Nitrotoluylsäure) entgegenstellen, haben mich bis jetzt verhindert, diese Versuche zu vollenden.

Die fabrikmässige Darstellung der Essigsäure; briefliche Mittheilung von A. Beringer.

Herr Schnedermann hat in Ihrem Handwörterbuch der Chemie des Verlustes gedacht, der bei der Zerlegung des holzsauren Kalkes durch Glaubersalz entsteht. Es wäre interessant zu wissen, wie weit diese unvollständige Zerlegung des essig-

*) Diese Annalen Bd. LXIII, S. 281.

sauren Salzes einerseits und andererseits die Ausscheidung von schwefelsaurem Natron in Verbindung mit schwefelsaurem Kalk geht, um so mehr, da der Fall auch bei Zerlegung des Kupfervitriols mit essigsaurem Kalk eintritt. In der Praxis kann diesem doppelten Verluste leicht durch directe Sättigung des Holzeßigs mit Schwefelnatrium vorgebeugt werden, und in der That haben die Herren Heyl und Wöllner in Berlin seit geraumer Zeit eine Holzeßigfabrik im Gange, in der die Essigsäure mit Hülfe von Schwefelnatrium zu der vollendetsten Reinheit gebracht wird. Es liegt in den klimatischen Verhältnissen des Nordens, daß die Entbindung so grosser Quantitäten von Schwefelwasserstoffgas durchaus nichts Lästiges für die Fabrik selbst hat.

Die aus dem gereinigten essigsauren Natron abgeschiedene Säure ist sogar reiner als die Essigsäure des Handels, die jetzt meist durch Sättigung von sogenanntem Essigsprit (9procentigem Schnellessig) mit Kalk und Zerlegen des Kalksalzes durch Schwefelsäure gewonnen wird. Eine solche Säure kann deshalb nicht frei von schwefliger Säure seyn, weil die Fabrikanten den essigsauren Kalk bloß zur Trockne abdampfen und somit die in den Essigbildern aus den Spähnen aufgenommene organische Materie bei der Destillation zersetzend auf die Schwefelsäure wirkt.

Merkwürdig ist noch, daß die verschiedenen Hölzer nicht allein, wie Stoltze gezeigt, ungleiche Mengen von Säure geben, sondern auch, daß die Natur der Brandöle so sehr wechselt, je nachdem z. B. Buchen- oder Erlenholz genommen wird, was vermuthlich von den im Holz enthaltenen Harzen und dergleichen herrührt.



Ueber einige Verbindungen des Mannits;

von Dr. W. Knop.

Der Verfasser versuchte, in der Absicht das Aequivalent des Mannits festzustellen, die Darstellung verschiedener Verbindungen dieses Stoffes. Die von Favre *) beschriebenen Verbindungen des Mannits, welche den Angaben dieses Chemikers zufolge die Formeln: $2 \text{ PbO}, \text{ C}_6 \text{ H}_8 \text{ O}_4$; $3 \text{ PbO}, \text{ C}_6 \text{ H}_8 \text{ O}_4$ und $4 \text{ PbO}, 2 \text{ SO}_3, \text{ C}_6 \text{ H}_8 \text{ O}_4$ besitzen, hält Knop für Gemenge verschiedener Substanzen. Die Bleiverbindungen des Mannits, welche Favre durch Zusammenbringen heißer ammoniakalischer Bleizuckerlösung mit concentrirter Mannitlösung durch Abkühlen oder durch Fällen mit Weingeist darstellte, konnte Knop bei wiederholten Versuchen niemals in Krystallen gewinnen, und er hält es für sehr wahrscheinlich, daß man auf die angegebene Weise nur Gemenge basischer Bleisalze mit freiem Mannit erhalte **). Die Mannitschwefelsäure zersetzt sich nach neueren Versuchen von Knop allmähig, wenn sie längere Zeit in Lösung bleibt; wird sie mit Baryt gesättigt und die Auflösung zum Theil verdunstet, oder theilweise durch Alkohol gefällt, so erhält man Substanzen von wechselnder Zusammensetzung. Da Favre bei der Darstellung der Mannitschwefelsäure diese Säure längere Zeit in Lösung hielt, so läßt sich annehmen, daß die von ihm analysirten Salze eine theilweise Zersetzung erlitten hatten.

Auf folgende Weise gelang es Knop, eine Verbindung des Mannits mit Ameisensäure darzustellen:

*) Diese Annalen Bd. LII, S. 310.

**) Die meisten basisch essigsauren Bleioxydsalze, sowie der freie Mannit, krystallisiren; es ist hiernach wahrscheinlich, daß die nach Favre's Methode erhaltenen unkrystallinischen Niederschläge doch wirkliche Mannitverbindungen enthalten. d. R.

Ameisensaurer Mannit. Man schmilzt krystallisirte Oxalsäure und Mannit im Luftbad bei 110° zusammen, läßt die Temperatur allmählig auf 95° sinken und erhält diese mehrere Stunden lang. Es entwickelt sich hierbei fortwährend Ameisensäure und Kohlensäure und es bleibt ein in der Wärme flüssiger, vollkommen klarer und fast ganz farbloser Syrup, welcher nach dem Erkalten ziemlich fest wird und klar bleibt. Diese Masse ist in 90procentigem Alkohol ziemlich leicht löslich und zerfällt in der Lösung allmählig in Ameisensäure und Mannit. Auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure verliert sie ihre Durchsichtigkeit und erhält einen deutlichen Geruch nach Ameisensäure. Bringt man sie mit Basen zusammen, so zerfällt sie schneller in Mannit und ein ameisensaures Salz.

Knop ermittelte das Verhältniß, in welchem Ameisensäure und Mannit sich verbunden hatten, indem er die Verbindung mit Basen neutralisirte, die Lösung abdampfte und das zurückbleibende Gemenge von Mannit und ameisensaurem Salz der Analyse unterwarf. Um der Abwesenheit von unverbundenem Mannit in der geschmolzenen Masse versichert zu seyn, nahm er im Verhältniß zu der Menge des Mannits einen bedeutenden Ueberschuß von Oxalsäure, erhitzte das Gemenge während 5 Stunden auf 110° und hierauf 4 Stunden lang auf 95° , breitete die geschmolzene, noch freie Oxalsäure enthaltende Masse in einer flachen Schale aus und spülte sie wiederholt, zur Entfernung noch etwa vorhandener Ameisensäure, mit Aether ab, löste sie endlich in Wasser auf und sättigte genau mit Kalk. Nach einiger Zeit reagirte die Lösung wieder schwach sauer, so daß ein Theil der Ameisensäure erst allmählig aus der Verbindung frei zu werden scheint. Es wurde daher überschüssiges Kalkwasser zugesetzt und durch Einleiten von Kohlensäure der freie Kalk gefällt, die Flüssigkeit erwärmt, abfiltrirt und zur Trockne eingedampft. Der bei 110° getrocknete Rückstand gab bei der Analyse :

| | berechnet | | gefunden |
|----------------|-----------|-------|----------|
| C ₈ | 48 | 30,8 | 31,94 |
| H ₈ | 8 | 5,1 | 5,12 |
| O ₆ | 72 | 46,2 | 45,74 |
| CaO | 28 | 17,9 | 17,20 |
| | 156 | 100,0 | 100,00. |

Diese Zusammensetzung zeigt, daß Mannit und ameisen-saurer Kalk zu gleichen Aequivalenten vorhanden sind: C₈ H₈ O₆ + C₂ HO₃, CaO.

Die durch Zusammenschmelzen von Mannit mit überschüs-siger Oxalsäure erhaltene Verbindung von Ameisensäure und Mannit wurde in ähnlicher Weise wie vorher behandelt und mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt. Die eingetrocknete Lösung gab nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure bei der Analyse :

| | berechnet | | gefunden |
|-----------------|-----------|---------|----------|
| C ₈ | 48 | 27,22 | 28,58 |
| H ₉ | 9 | 5,08 | 5,12 |
| O ₁₀ | 80 | 45,10 | „ |
| ZnO | 40 | 22,60 | 22,32 |
| | 100 | 100,00. | |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: C₈ H₈ O₆ + C₂ HO₃, ZnO + HO.

Ein in ähnlicher Weise erhaltenes Gemenge von ameisen-saurem Baryt und Mannit gab bei der Analyse nach dem Trocknen über Schwefelsäure 36,81 pC. Baryt, entsprechend der Zusam-mensetzung: C₈ H₈ O₆ + C₂ HO₃, BaO (ber. 37,0 pC. Baryt).

Aus den vorstehenden Versuchen läßt sich schließen, daß die durch Zusammenschmelzen von Oxalsäure mit Mannit erhal-tene Verbindung, in Berührung mit Basen in gleiche Aequivalente Mannit (C₈ H₈ O₆) und Ameisensäure (C₂ H₂ O₄) zerfällt. Die Oxalsäure spaltet sich, wie es scheint, bei Gegenwart von Mannit leichter in Kohlensäure und Ameisensäure, welche letztere mit Mannit verbunden bleibt :



Die Zusammensetzung des ameisensauren Mannits ist hinsichtlich des Gehalts an Wasser unbekannt; seine Formel läßt sich durch : $C_6 H_7 O_6 + C_2 HO_3 + x \text{ aq.}$ darstellen.

Ueber den Nitromannit hat Knop einige Beobachtungen mitgetheilt. Eine Unze Nitromannit wurde in 8—10 Unzen Weingeist gelöst und in einem Kolben, der locker mit feinen Eisenbohrspähnen angefüllt war, während 8 Tagen digerirt und oft bis zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war der Nitromannit vollkommen zersetzt und der Boden des Gefäßes mit einer dicken Schicht von Eisenoxyd bedeckt. Die fast vollkommen farblose, etwas gelbliche Flüssigkeit, die während der Behandlung stets erneuert war, liefs abfiltrirt und eingedampft einen halben Gramm eines Ammoniaksalzes zurück. Die Hälfte der großen Menge Eisenoxyd lieferte beim Auskochen mit Schwefelammonium einen Gramm eines krystallisirten Gemisches von Ammoniaksalzen und, wie es schien, etwas Nitromannit. Mit dem Ammoniak schien eine flüchtige organische Säure verbunden zu seyn. Beim Erhitzen der Alkohollösung sieht man deutlich Gasblasen vom Eisen aufsteigen und bemerkt zu Anfang den Geruch nach dem Aether einer flüchtigen Säure. Die Hauptmasse des Nitromannits muß sich daher bei dieser Zersetzung in Gasform entwickeln *).

Sehr schnell wird der Nitromannit zersetzt, wenn man seine ätherische Lösung mit Eisendrehspähnen anfüllt und hierzu mit Salzsäure gesättigten absoluten Alkohol setzt. Die Flüssigkeit erhitzt sich, wird grün und grünschwarz (NO_2 und $Fe Cl$) und

*) Diese merkwürdige Zersetzung des Nitromannits verdient eine nähere Untersuchung. d. R.

kommt zu einer stürmischen Gasentwicklung. Das entweichende Gas enthält Kohlensäure und viel Stiekoxydgas.

Bei der Behandlung des Nitromannits mit Schwefelammonium tritt eine lebhafte Reaction ein; der Schwefelwasserstoff schien reducirend zu wirken, doch konnte kein bestimmt characterisirtes Product hierbei erhalten werden.

Knop ist der Ansicht, dafs nach den jetzt vorliegenden Versuchen die Formel des Mannits unzweifelhaft : $C_6 H_7 O_6$, oder vielmehr die doppelte : $C_{12} H_{14} O_{12}$ sey. Er giebt folgende Tabelle der mit Bestimmtheit erwiesenen Mannitverbindungen :

| | |
|---------------------------|--|
| Nitromannit | $C_{12} H_8 O_6, 6 (NO_3)$ |
| Mannitschwefelsäure . . | $C_{12} H_8 O_6, 6 (SO_3) + 3 HO + 3 HO$ |
| Mannitschwefelsaure Salze | $C_{12} H_8 O_6, 6 (SO_3) + 3 HO + 3 MO$ |
| Ameisensaurer Mannit . | $C_{12} H_8 O_6, (2 C_2 HO_2 + 4 HO)$ |
| Mannit | $C_{12} H_8 O_6, 6 (HO).$ |

(Pharm. Centralblatt 1849, S. 801 und 1850, S. 49.)

Ueber das Githagin ; von *E. A. Scharling*.

(Aus : Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. No. 5—6, 1849, p. 96.)

Schon vor ungefähr 17 Jahren nahm ich eine Untersuchung der Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago*, vor. Die Abhandlung darüber wurde aber weder damals, noch späterhin gedruckt, zunächst aus dem Grunde, weil es mir an hinreichendem Materiale fehlte, um Eigenschaften, Zusammensetzung, Verbindungen und Verwandlungen eines von mir gefundenen eigenthümlichen und *Agrostemmin* genannten Bestandtheils in

genügender Weise aufklären zu können. Auch würde ich jetzt noch nichts über die damals ausgeführte Untersuchung veröffentlichen, wenn nicht ein anderer Chemiker, Schulze, im Archiv der Pharmacie, LV und LVI, zwei Bereitungen eines Körpers in der Kürze mitgetheilt hätte, welchen er aus dem Samen der Kornrade ausgeschieden und ebenfalls Agrostemmin genannt hat. Da also auch die Aufmerksamkeit Anderer auf die Untersuchung der Bestandtheile dieser Samen gerichtet worden ist, so glaube ich, wenigstens einen Auszug aus meinen früheren Versuchen nicht länger mehr zurückhalten zu dürfen, zumal meine Resultate in mehreren Beziehungen von denen von Schulze abweichen.

Agrostemma Githago ist seit den ältesten Zeiten als eine schädliche Pflanze angesehen worden, und über die giftigen Wirkungen, welche der Same dieser Pflanze auf verschiedene Thiere ausübt, finden sich in verschiedenen botanischen Schriften viele Erfahrungen angeführt. Weniger bekannt ist es, daß die zu Mehl gemahlenen und mit Wasser angemischten Samen zum Reinigen von weißen wollenen Zeugen dienen können, und daß sie eine lebhaftere Gährung bewirken, wenn sie in bedeutender Menge dem Korn beigemengt sind, welches am gewöhnlichsten zur Bereitung von Branntwein angewandt wird. Um diese letztere Eigenschaft genauer zu untersuchen, nahm ich vor ungefähr 17 Jahren (Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger etc. fra 31. Mai 1831 til 31. Mai 1832, p. 27) eine Analyse des Samens der Kornrade, sowie auch einige Gährungsversuche vor, in Folge welcher ich die lebhaftere Gährung, welche die Samen bewirken können, dem darin vorhandenen Pflanzenleim zuschrieb. Die giftigen Wirkungen des Samens wurden in erhöhtem Grade an einem eigenthümlichen Körper erkannt, welchen ich zur Unterscheidung von Schulze's Agrostemmin nun *Githagin* nenne.

Das Githagin ist in den Samen gemengt enthalten mit fettem Oel, Pflanzenleim, Zucker, Gummi, Stärke, Pflanzen-Eiweiß,

gewöhnlichen Salzen, wie sie in den meisten Pflanzen gefunden werden und mit verschiedenen anderen nicht genauer bestimmten Körpern. Zur Darstellung des Githagins sind verschiedene Methoden angewandt worden, wovon ich hier nur einige anführen werde. Der zu Mehl gemahlene Same wird vorsichtig getrocknet und dann mehrere Male mit Aether digerirt, um fettes Oel auszu ziehen. Der Rückstand wird mit Alkohol von 92° Tr. digerirt, wodurch theils noch Oel und theils der in dem Mehl zurückgebliebene Aether entfernt wird. Nach dieser Behandlung wird das Mehl mehrere Male mit Weingeist von 84° Tr. ausgekocht, die Abkochungen filtrirt und dann einer Destillation unterworfen, um den Alkohol davon abzuscheiden. Der Rückstand wird völlig eingetrocknet und nun mit siedendem Alkohol von 92° Tr. ausgezogen. Die Lösungen werden so warm wie möglich filtrirt und zum Abkühlen hingestellt. Dabei scheidet sich ein weißer Körper ab, welcher unreines Githagin ist. Aus der darüber stehenden Flüssigkeit scheidet absoluter Alkohol noch einen Theil Githagin ab. Dieses Githagin wird gesammelt, getrocknet und in Wasser aufgelöst, wobei sich ein Körper abscheidet, den ich für eine Art von Pflanzenleim halte. Die davon abfiltrirte Lösung wird mit einer Lösung von Bleizucker versetzt, wodurch sich ein Niederschlag bildet, der abfiltrirt wird, worauf man die davon abgelaufene Flüssigkeit vollständig mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausfällt. Hierdurch wird eine Verbindung von Githagin mit Bleioxyd niedergeschlagen, welche man sorgfältig auswäscht, dann mit Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird die wasserklare Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Bei einem gewissen Punkte bemerkt man dabei die Bildung einer gallertartigen Masse*).

*) Nach dem Trocknen zeigte sich dieser Körper unter einem Mikroscope als ein mechanisches Gemenge von einem organischen Körper und Salzkry stallen, und er liefs beim Verbrennen auf Platinblech eine reichliche Menge von Asche.

Dann wird die Verdunstung unterbrochen, die Masse nach dem Erkalten filtrirt und die filtrirte Flüssigkeit weiter verdunstet oder über Schwefelsäure hingestellt, um einzutrocknen. Das so erhaltene Githagin bildet eine spröde, gummiähnliche, gelbbraune Masse. Durch Ausfällen einer concentrirten Lösung in Wasser mit starkem Alkohol erhält man das Githagin als eine weisse, stärkeähnliche Masse.

Eine andere Bereitungsmethode bestand darin, daß ich das aus dem Samen mit Weingeist bereitete Extract in Wasser auflöste und die filtrirte Lösung mit gebrannter Magnesia kochte. Die Lösung wurde dann wieder abfiltrirt, bis zum Syrup verdunstet und mit Alkohol ausgefällt. Das so erhaltene Githagin wurde in siedendem Weingeist von 93° aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei es sich abschied. Das so erhaltene Githagin liefs immer wenig magnesia-haltige Asche zurück.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als ich die wässerige Lösung des Kornrade-Samens mit schwefelsaurem Kupferoxyd füllte und den Niederschlag abfiltrirte. Die davon abgelaufene Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit, und um nach dem Filtriren die Schwefelsäure daraus wegzuschaffen, wurde sie mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Baryt digerirt. Um dann die Barytsalze so vollständig wie möglich abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit mit Weingeist vermischt und dann filtrirt. Diese Flüssigkeit wurde dann entweder nach gehöriger Concentrirung mit starkem Weingeist ausgefällt, oder zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol von 93° Tr. ausgekocht, worauf sich das Githagin beim Erkalten abschied; aber in diesem Fall enthielt es immer ein wenig Baryt.

Das beim Erkalten einer weingeistigen Lösung ausgeschiedene oder durch absoluten Alkohol aus einer Lösung niedergeschlagene Githagin bildet nach dem Trocknen gröfsere oder kleinere Stücke, welche im Ansehen und in Betreff der Sprödigkeit der Stärke ähnlich sind, aber theilweise einen der Seide ähnlichen Glanz

haben und unter einem starkwirkenden Mikroskop einen krystallinischen Bruch zeigen. Wird es mehrere Stunden lang der Einwirkung eines trocknen und $+100^{\circ}$ warmen Luftstroms ausgesetzt, so bietet es beim Erkalten ein interessantes Phänomen durch die Heftigkeit dar, mit welcher die größeren Stücke platzen und in kleinere Stücke zerspringen. Bei dem Versuche, ob sich dabei das Gewicht verändert habe, wurde die Wagschale durch die Heftigkeit, mit welcher sich die Stücke von einander trennten, in eine schwingende Bewegung gebracht und unzählige kleine Stücke davon aus der Schale, worin das Githagin gewogen werden sollte, geworfen.

Wird eine Lösung des Githagins in Weingeist oder in Wasser zur Trockne verdunstet, entweder im luftleeren Raume oder unter einer mit Schwefelsäure gesperrten Glocke, so erhält man eine klare, etwas gelbbraune, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, welche unter einem Mikroscope amorph erscheint. Nur ein Mal habe ich wirkliche Krystalle von dem Githagin erhalten, als ich eine Lösung desselben in Weingeist ein Jahr lang in einem Cylinderglase hatte stehen gelassen, welches zur Verhinderung eines raschen Verdunstens mit Druckpapier und einem Trichter bedeckt war. An der Spitze des Trichters fand sich nach der angeführten Zeit eine kleine Quantität nadelförmiger Krystalle, welche beim Glühen keine Spur von Asche zurückliessen.

Im trocknen Zustande kann das Githagin mehrere Jahre lang aufbewahrt werden, ohne so viel Feuchtigkeit aufzunehmen, daß es seine Sprödigkeit und leichte Pulverisirbarkeit verliert. Von kaltem und siedendem absolutem Alkohol und Aether wird es nicht merklich aufgelöst. Dagegen löst es sich in siedendem Weingeist von 93° Tr. und beim Erkalten scheidet sich nur ein Theil daraus wieder ab. Schwächerer Weingeist löst es leicht auf und Wasser noch leichter.

Das Githagin hat keinen Geruch, so lange es feste Form besitzt, dagegen hat die Lösung desselben in Wasser, welche

beim geringsten Schütteln sehr stark schäumt, einen widrigen ekelhaften Geruch. Der Geschmack ist anfänglich kaum zu bemerken, aber allmählig bemerkt man nachher ein unangenehmes Brennen im Gaumen. Kommt ein Tropfen der Lösung in Wasser in's Auge, so wird ein heftig brennender Schmerz darin hervorgebracht und die Pupille erweitert.

Auf Pflanzenfarben hat weder die Lösung in Wasser, noch die in Alkohol eine bemerkbare Einwirkung. Wiewohl das Githagin geringe Mengen von verdünnten Säuren aufnimmt, so scheint es doch keine bestimmte chemische Verbindungen damit einzugehen. — Concentrirte Schwefelsäure bringt eine ähnliche rothe Färbung mit Githagin hervor, wie die mit Salicin, aber die Ränder der Flüssigkeit sind etwas bläulich. Läßt man die rothe Flüssigkeit an der Luft stehen, so verschwindet allmählig die rothe Farbe und es kommt dafür eine blaugrüne hervor, welche noch nach 24 Stunden sehr kenntlich ist. Kocht man das Githagin mit einem Gemisch von Weingeist von 85° und etwas verdünnter Schwefelsäure, so erhält man allmählig und in dem Maasse, wie der Alkohol verdunstet, eine gallertartige Masse, welche sich nur unvollständig in einer grossen Menge siedenden Wassers auflöst, die aber sehr leicht von Weingeist aufgelöst wird. Kocht man 1 Theil Githagin mit 6 bis 8 Theilen concentrirter Salpetersäure, so findet eine lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen statt, und wenn sich diese am stärksten gezeigt haben, so scheidet sich ein fester gelber Körper ab, welcher auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Dieser Körper ist fast unauflöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist; wird diese Lösung verdunstet, so scheidet sie einen gelben unkrystallisirten Körper ab. Ammoniak färbt die Lösung in Weingeist gelbbraun, ohne die Flüssigkeit zu trüben. Durch eine genauere Untersuchung der sauren Flüssigkeit, aus welcher sich der oben erwähnte Körper abgeschieden hatte, fanden sich darin Oxalsäure und etwas salpetersaures Ammonium.

Beim Verbrennen des Githagins auf Platinblech wurde fast immer ein wenig Asche erhalten, deren Bestandtheile nach den Mitteln wechseln, die zur Darstellung des Githagins angewandt wurden. Beim Erhitzen in einem an dem einen Ende geschlossenen Glasrohrs entwickelt es eine erkennbare Menge von Ammoniak.

Eine Lösung des Githagins in Wasser wird durch basisch essigsaures Bleioxyd und eine Lösung in Alkohol wird durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol gefällt.

Dagegen bewirken Platinchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd, Sublimat und Gerbsäure weder gleich, noch nach 24 Stunden einen Niederschlag.

Hierbei muß jedoch bemerkt werden, daß unreines Githagin, wie dieses geradezu durch Einkochen der Flüssigkeit erhalten wird, welche man nach der Zersetzung des Githagin-Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff bekommt, durch Gerbsäure gefällt wird.

Wird die Lösung mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, aber keine bemerkbare Reduction.

Meine Versuche zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Githagins haben noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt, indem die ausgeführten Analysen wohl übereinstimmten, welche mit dem Githagin von einerlei Bereitung angestellt worden waren, aber nicht mit denen, welche mit Githagin von verschiedenen Darstellungen gemacht wurden. Auch konnten noch keine Verbindungen des Githagins mit unorganischen Körpern in so bestimmten Verhältnissen gefunden werden, als nothwendig ist, um danach das Atomgewicht festzustellen.

Die giftigen Wirkungen, welche der Kornradesamen auf das thierische Leben zeigt, besitzt das Githagin in einem erhöhten Grad

Einige Tropfen der Auflösung von 3 Gran Githagin in 1 Drachme Wasser wirkte auf einen Kanarienvogel gewaltsam ein. Er brach einen weissen Schaum aus dem Schnabel hervor, fiel zusammen und bebte gewaltsam über den ganzen Körper, und am folgenden Morgen war er todt. Beim Oeffnen zeigte sich keiner der inneren Theile entzündet. Die Vorkammer des Herzens war mit Blut gefüllt, das Herz selbst leer. In den Eingeweiden fand sich eine bedeutende Menge von einer gelbgrünen Flüssigkeit, welche auf eine starke Gallenabsonderung hindeutete.

Eine Taube, in deren Schnabel ich des Morgens eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ Gran Githagin einspritzte, verlor alle Lust zum Fressen und litt an unwillkürlichen Zuckungen. Nachher bekam sie eine Auflösung von 3 Gran, wodurch die Lebenskraft des Thiers auf's Deutlichste geschwächt wurde. Es liess die Flügel matt herabhängen, die Augen fingen an aus dem Kopfe zu treten und nach einigen Stunden war es todt.

Ein Kaninchen, welchem eine Lösung von 10 Gran Githagin in 1 Drachme Wasser in die Mundhöhle gespritzt wurde, bekam sogleich sehr heftige Zuckungen, das Blut strömte zur Nase und drohte durch die Haut zu brechen. In 5 Minuten war das Thier todt. Beim Oeffnen fand sich kein Schleim in dem Munde; ein wenig Blut war in die Lungen ausgetreten; hier und da zeigten sich hervorstehende braune Flecke; das Herz zeigte sich unbeschädigt.

Um zu erfahren, ob auch fleischfressende Thiere eben so gewaltsam davon ergriffen würden, wurde einer Katze die Lösung von Githagin mit Milch vermischt gereicht; aber wiewohl sie durstig und hungrig war, so rührte sie die Milch kaum an und suchte, was sie davon genommen, unter starkem Schnauben wieder auszuwürgen. Darauf wurden ihr ungefähr 10 Gran Githagin in möglichst wenigem Wasser aufgelöst in den Mund gespritzt; sie fing sogleich an zu schäumen und weissen Schleim hervorzuwürgen. Nach 6 Stunden bekam sie noch eine solche

Portion. Die Wirkung war dieselbe, nur wurden die Augen sehr matt; nach 24 Stunden hatte sich die Katze im Ansehen sehr verändert und sie starb erst den 8. Tag darauf. Beim Oeffnen des Thiers zeigte sich Wasser im Herzen; die Gedärme waren inflammirt und zeigten bestimmte Merkmale von Vergiftung.

Zwei junge Pudelhunde bekamen jeder $2\frac{1}{2}$ Gran Githagin, wozu im einen Falle ein wenig Schwefelsäure gesetzt worden war; sie zeigten danach nur einige Anstrengungen zum Brechen. Nachher bekamen beide Hunde gröfsere Portionen, wodurch sie sich stärker zum Brechen anstrebten, was nach einiger Zeit auch erfolgte. 10 Gran Githagin in 3 Drachmen Wasser aufgelöst, brachten augenblicklich sehr heftiges Brechen bei dem einen Hunde hervor. Nach einigen Stunden, während welchen er sich mehrere Male aufgeworfen hatte, kam er wieder zu sich und befand sich nachher wohl.

Die Versuche mit der Katze und den Hunden wurden auf der Königlichen Veterinärschule angestellt, worin schon früher ähnliche Versuche mit dem Samen der Kornrade vorgenommen worden waren. Werden diese älteren Versuche, welche sich in Rafn's Danmark og Hosteens Flora II, 786 angeführt finden, mit den hier angeführten zusammengehalten, so kann es nicht bezweifelt werden, dafs die schädlichen Wirkungen des Kornradesamens auf das thierische Leben zum Theil von dem Githagin hervorgebracht werden.

In welchem Verhältnisse übrigens das hier angeführte Githagin zu dem von Schulze angegebenen Agrostemmin steht, mögen zukünftige Versuche uns aufklären.

Analyse eines warm- und kaltbrüchigen Stabeisens; von Dr. Rubach.

Ein Stück Stabeisen, das sich in dem Cabinet des Giefsener Laboratoriums mit der Etiquette: „warmbrüchiges Stabeisen von Königsbrunn“ vorfand, zeigte sich vollkommen frei von allen bekannteren metallischen und metalloïdischen Beimischungen, die dem hüttenmännisch gewonnenen Eisen Brüchigkeit zu ertheilen pflegen. Es war namentlich keine Spur von Kupfer, Arsenik, Phosphor, Schwefel oder Silicium darin zu erkennen.

Das Eisen war sowohl kalt- als warmbrüchig. Eine genauere Untersuchung ergab, daß es außer geringen Mengen von Kohlenstoff nicht unbedeutende Mengen von Nickel und Kobalt enthielt, welchem Gehalt allein die außerordentliche Brüchigkeit zugeschrieben werden muß.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

2,743 Grm. des Eisens gaben 0,053 Grm. Nickeloxydul und 0,022 Grm. Kobaltoxydul.

7,905 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,055 Grm. Kohlensäure.

Der Eisengehalt wurde durch Titriren zu 96,89 pC. gefunden.

Zusammensetzung :

| | |
|-------------|---|
| Eisen | 96,89 pC. |
| Nickel | 1,53 „ |
| Kobalt | 0,63 „ |
| Kohlenstoff | 0,19 „ |
| | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> |
| | 99,24 pC. |

Bildung von Bernsteinsäure durch Oxydation von Buttersäure ;

von *Dessaigues* *).

In seinem Précis de Chimie organique hat Gerhardt darauf aufmerksam gemacht, daß neben der Reihe der fetten Säuren von der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2n} O_4$ man eine Reihe zweibasischer Säuren von der Formel: $C_{2n} H_{2(n-1)} O_8$ aufstellen kann. Diese beiden Reihen erzeugen sich fast alle gleichzeitig, wenn man die Fette mit Salpetersäure oxydirt, indem erstere dabei im Destillate, letztere im Rückstand erhalten werden. Es wäre möglich, daß jedes Glied in der Reihe der zweibasischen Säuren durch einfache Oxydation des entsprechenden Gliedes der einbasischen Reihe entstände.

Der Buttersäure entspricht in der Reihe der zweibasischen Säuren die Bernsteinsäure :

Buttersäure $C_8 H_8 O_4$

Bernsteinsäure $C_8 H_6 O_8$.

Es ist mir in der That gelungen, letztere Säure aus ersterer darzustellen. Ich kochte 30 Grm. reiner Buttersäure, welche durch Fäulniss aus Stärkmehl bereitet worden war, mit ihrem doppelten Volum Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., in der Weise, daß die Dämpfe der Buttersäure immer wieder in den Apparat zurückfließen mußten. Die Salpetersäure fügte ich allmählig hinzu. Die Reaction war nach 240 Stunden noch nicht beendigt, obwohl fortwährend die Retorte mit rothen Dämpfen gefüllt gewesen war. Bei dem Abdestilliren der Flüssigkeit hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, verunreinigt durch eine nicht flüchtige hygroskopische Substanz. Durch Abwaschen und

*) Compt. rend. T. XXX, p. 50.

Pressen zwischen Papier liefs sich letztere Substanz leicht entfernen. Die Säure besafs alle Eigenschaften der Bernsteinsäure. Ich stellte ihr Silbersalz dar und analysirte es.

0,471 Grm. Silbersalz hinterliessen 0,303 Grm. Silber oder 64,33 pC. Das bernsteinsaure Silberoxyd enthält der Rechnung nach 65,05 pC. Silber.

Abwehr.

Der Leser erinnert sich vielleicht der beiden Beilagen zu diesen Annalen, welche dem März- und Maihefte 1845 beigegeben worden sind und worin ich das Daseyn einer eigenthümlichen Kraft darzuthun mich bemüht habe, welche dem Magnete, den Krystallen, menschlichen Gliedern, wie Händen und Füßen, dem Sonnen- und Mondlichte und andern Dingen innewohnt und die von den Kräften, welche wir bisher als dem Magnetismus eigenthümlich anerkannt haben, wesentlich verschieden ist. Hiegegen ist eine Gesellschaft junger Aerzte in Wien aufgetreten und hat in der „Zeitschrift der k. k. Gesellschaft der Aerzte zu Wien“ ihre Tentative bekannt gemacht, mit denen sie meinen Untersuchungen den Boden dadurch hinwegzuziehen sucht, dafs sie die Glaubwürdigkeit der Beobachtungen angreift. Die Arbeit dieser Leute schien mir in so hohem Grade mangelhaft, und dafs ich es geradezu ausspreche, schlecht, dafs ich sie einer Erwiderung nicht werth fand und der Meinung lebte, jeder Leser müsse den Geist der Unfreundlichkeit und des Vorurtheils, so wie die Ungeschicklichkeit im Experimentiren und die Inconsequenz im Urtheile auf den ersten Blick ohne mein Zuthun selbst erkennen; sie müsse sich also durch ihre eigene innere Schwäche widerlegen. Gleichwohl finde ich sowohl in Karsten's Fortschritte der Physik im Jahre 1845, als später in einer Schrift von einem so geachteten Naturforscher, wie Herr C. Brunner

zu Bern „Ueber die Wirkungen, welche verschiedene Substanzen durch Berührung auf nervenkrankte Personen ausüben“, Aeußerungen ausgesprochen, welche geradezu den Arbeiten jener Wiener Aerzte (wenn man ihr unwissenschaftliches Herumlappen so nennen will) einigen Glauben beimessen und Gewicht gegen mich beilegen. Diefs nöthigt mich denn wider Willen, zu meiner Rechtfertigung das Wort zu nehmen und die gänzliche Haltlosigkeit jener Gegenversuche öffentlich aufzudecken. Es geschieht diefs jetzt in einer Schrift, die ohnlängst über diese Gegenstände von mir erschienen ist *), und eine Fortsetzung meiner Untersuchungen enthält; in angehängten Noten habe ich dort eine Kritik der Arbeiten jener kleinen Coterie von Wiener Aerzten geliefert, und erlaube mir nun darauf zu verweisen; hier habe ich nur noch gegen Herrn Brunner, dessen schöne Versuche nichts als eine neue Bewährung der Richtigkeit und Zuverlässigkeit meiner frühern Arbeiten liefern, zu bemerken, daß die von jenen so gröblich verleumdete Barbara Leopoldine Reichel ein rechtschaffenes, wahrheitlebendes und aufrichtiges Mädchen ist, deren ausgezeichnete Sensitivität, ungeachtet sie jetzt um vieles gesunken ist, mit Leichtigkeit jede Stunde jedem Beobachter unwiderleglich dargethan werden kann, der nur irgend gesunde Augen und wahrheitsliebendes Urtheil hat.

Schloß Reisenberg bei Wien, 18. Juni 1850.

Reichenbach.

*) Physikalisch-physiologische Untersuchungen über die Dynamide des Magnetismus, Electricität, Licht, Wärme, Krystallisation, Chemismus etc. in ihren Beziehungen zur Lebenskraft; Braunschweig, Vieweg, 1850.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.



